



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105324426 B

(45)授权公告日 2018.07.03

(21)申请号 201480032729.5

F·L·蒂斯

(22)申请日 2014.04.07

E·A·C·A·德沃尔夫

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105324426 A

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳 顾小曼

(43)申请公布日 2016.02.10

(30)优先权数据

13162819.0 2013.04.08 EP

(51)Int.Cl.

C08K 5/16(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.12.08

(56)对比文件

CN 102834437 A, 2012.12.19,

CN 102834436 A, 2012.12.19,

CN 1757656 A, 2006.04.12,

US 2011/0251338 A1, 2011.10.13,

CN 1723242 A, 2006.01.18,

WO 2008/157468 A1, 2008.12.24,

EP 0808860 A2, 1997.11.26,

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/056953 2014.04.07

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2014/166880 EN 2014.10.16

(73)专利权人 欧尼克斯荷兰有限公司

地址 荷兰贝亨奥普佐姆

审查员 王焱

(72)发明人 R·H·G·布林克胡伊斯

权利要求书3页 说明书16页

(54)发明名称

通过真实迈克尔加成(RMA)反应而可交联的组合物

(57)摘要

本发明涉及一种通过真实迈克尔加成(RMA)反应而可交联的可交联组合物,其包含具有至少2个活性不饱和基团(下文中称为RMA受体基团)的组分、以及具有至少2个在活性亚甲基或次甲基中的酸性质子C-H(下文中称为RMA供体基团)的组分,这些组分可以反应形成交联网络。组合物包含:f.组分A,其具有至少2个在活性亚甲基或次甲基中的酸性C-H供体基团且pKa(A)为10.5~14;g.组分B,其具有至少2个活性不饱和受体基团,其中受体基团与供体基团的摩尔比R为3:1~1:6,且组分B与组分A通过真实迈克尔加成(RMA)形成交联网络;h.碱性组分C,其为来自含有酸性X-H基团的化合物的碱性阴离子X⁻的盐,其中X为N、P、O、S或C;iv.其量xc为0.001~1meq/(克组分A、B、C、D),v.阴离子X⁻为可与组分B反应

的迈克尔加成供体,且vi.阴离子X⁻的特征在于,对应酸X-H的pKa(C)以多于两个单位的程度低于主要组分A的pKa(A)且低于10.5,i.任选的组分D,其包含一个或多个酸性X'-H基团,其中X'为N、P、O、S或C;v.X'为与组分C中的基团X相同或不同的基团,vi.X'-阴离子为可与组分B反应的迈克尔加成供体,vii.组分D中的X'-H基团的pKa(D)以多于两个单位的程度低于主要组分A的pKa(A)且低于10.5,viii.组分D中的酸性X'-H基团与组分C中的碱性阴离子X⁻的当量比Rd/c为1%~5000%。

1. 一种通过真实迈克尔加成 (RMA) 反应而交联的可交联组合物, 其包含:
 - a. 组分A, 其具有至少2个在活性亚甲基或次甲基中的酸性C-H供体基团且 $pK_a(A)$ 为10.5~14,
 - b. 组分B, 其具有至少2个活性不饱和受体基团, 受体基团与供体基团的摩尔比R为3:1~1:6, 且组分B与组分A通过真实迈克尔加成 (RMA) 反应而形成交联网络,
 - c. 碱性组分C, 其为来自含有酸性X-H基团的化合物中的碱性阴离子X⁻的盐, X为N、P、O、S或C,
 - i. 其量 x_c 为0.001~1meq/克组分A、B、C和D,
 - ii. 阴离子X⁻为能够与组分B反应的迈克尔加成供体, 且
 - iii. 阴离子X⁻的特征在于, 对应的酸X-H的 $pK_a(C)$ 以多于两个单位的程度低于主要组分A的 $pK_a(A)$ 且低于10.5,
 - d. 任选的组分D, 其包含一个或多个酸性X'⁻H基团, X'为N、P、O、S或C,
 - i. X'为与组分C中的基团X相同或不同的基团,
 - ii. X'⁻阴离子为能够与组分B反应的迈克尔加成供体,
 - iii. 组分D中的X'⁻H基团的 $pK_a(D)$ 以多于两个单位的程度低于主要组分A的 $pK_a(A)$ 且低于10.5,
 - iv. 组分D中的酸性X'⁻H基团与组分C中的碱性阴离子X⁻的当量比 R_d/c 为1%~5000%,
 - e. 不包括含有基于新戊二醇和六氢苯酐的丙二酸乙酯改性的聚酯、二-三羟甲基丙烷-四丙烯酸酯以及四丁基铵琥珀酰亚胺和乙酰乙酸乙酯的组合物。
2. 根据权利要求1所述的可交联组合物, 其包含:
 - a. 组分D, 其包含一个或多个酸性X'⁻H基团, X'为N、P、O、S或C,
 - i. X'为与组分C中的基团X相同或不同的基团,
 - ii. X'⁻阴离子为能够与组分B反应的迈克尔加成供体,
 - iii. 组分D中的X'⁻H基团的 $pK_a(D)$ 以多于两个单位的程度低于主要组分A的 $pK_a(A)$ 且低于10.5,
 - iv. 组分D中的酸性X'⁻H基团与组分C中的碱性阴离子X⁻的当量比 R_d/c 为1%~5000%。
3. 根据权利要求2所述的可交联组合物, 其中, $pK_a(D)$ 等于或高于 $pK_a(C)$ 。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的可交联组合物, 还包含含有酸性X''-H基团的组分F, X''为N、P、O、S或C,
 - i. 其不同于组分A和组分D,
 - ii. F为能够与组分B反应的迈克尔加成供体。
5. 根据权利要求1~3中任一项所述的可交联组合物, 其中, 相对于碱性组分C, 所述组合物包含低于50摩尔%的除C外的能够引发或催化RMA交联反应的其他碱性化合物。
6. 根据权利要求5所述的可交联组合物, 其中, 相对于碱性组分C, 所述组合物包含基本为0摩尔%的除C外的能够引发或催化RMA交联反应的其他碱性化合物。
7. 根据权利要求4所述的可交联组合物, 其包含:
 - a. 组分A, 其量 x_a 为5~95wt%, 且
 - b. 组分B, 其量 x_b 为5~95wt%, x_a 加 x_b 为至少40wt%,
 - c. 碱性组分C, 其量 x_c 为0.001~1meq/克总树脂,

d. 组分D, 其量 x_d 使得组分D中的酸性 $X'-H$ 基团与组分C中的碱性阴离子基团 X^- 的当量比 R_d/c 为0%~5000%,

e. 组分F, 其量 x_f 为0~30wt%,

f. 任选的溶剂, 其量相对于总树脂加溶剂的总重量为0.1~80wt%,

所述可交联组合物包含的所有组分之之和为100wt%。

8. 根据权利要求1~3中任一项所述的可交联组合物, 其中, 组分A中的至少50摩尔%的RMA供体基团来自丙二酸酯基团或乙酰乙酸酯基团。

9. 根据权利要求8所述的可交联组合物, 其中, 组分A中的至少50摩尔%的RMA供体基团来自丙二酸酯基团。

10. 根据权利要求1~3中任一项所述的可交联组合物, 其中, RMA受体组分B为丙烯酰基或马来酸酯基团或其混合物。

11. 根据权利要求10所述的可交联组合物, 其中, RMA受体组分B为丙烯酰基。

12. 根据权利要求1~3中任一项所述的可交联组合物, 其中, 组分C中的阴离子 X^- 和组分D中的阴离子 X'^- 对于组分B的迈克尔加成反应性至多为主要组分A的阴离子的1/3, 且不低于1/10,000。

13. 根据权利要求1~3中任一项所述的可交联组合物, 其中

a. 组分A中多于50摩尔%的RMA供体基团来自丙二酸酯基团,

b. 组分B中多于50摩尔%的RMA受体基团来自丙烯酰基,

c. 组分C为苯并三唑盐、1,2,4-三唑的盐或1,3-环己二酮的盐,

d. 组分D为苯并三唑或三唑、1,3-二酮或酰亚胺。

14. 根据权利要求7所述的可交联组合物, 其中, 所述溶剂的量为不高于55wt%。

15. 根据权利要求14所述的可交联组合物, 其中, 所述溶剂包含基于总重量为多于1wt%的沸点低于140°C的伯醇。

16. 根据权利要求1~3中任一项所述的可交联组合物, 其中, 组分C中的阴离子 X^- 和/或组分D中的 X' 基团为氮杂酸性化合物($X=N$)或N-H基团的氮包含在杂环中的杂环。

17. 根据权利要求16所述的可交联组合物, 其中, 所述氮杂酸性化合物($X=N$)包括含有N-H作为基团 $Ar-NH-(C=O)$ 、 $-(C=O)-NH-(C=O)-$ 或 $-NH-(O=S=O)-$ 基团的一部分的分子。

18. 根据权利要求16所述的可交联组合物, 其中, 所述杂环为环酰亚胺。

19. 根据权利要求16所述的可交联组合物, 其中, 组分C中的阴离子 X^- 和/或组分D中的 X' 基团为任选地取代的琥珀酰亚胺或三唑组分。

20. 根据权利要求16所述的可交联组合物, 其中, 组分C中的阴离子 X^- 和/或组分D中的 X' 基团为苯并三唑或1,2,4-三唑。

21. 根据权利要求1~3中任一项所述的可交联组合物, 其中, 来自组分C的阴离子 X^- 和/或组分D中的 X' 基团为碳-酸性化合物($X=C$)。

22. 根据权利要求21所述的可交联组合物, 其中, 所述碳-酸性化合物($X=C$)包括含有由两个或三个取代基活化的次甲基或亚甲基的分子, 或含有由一个硝基活化的甲基、亚甲基或次甲基的分子, 这些取代基选自 $-CO_2R$ 酯基、 $C(=O)R$ 酮基、氰基和硝基。

23. 根据权利要求21所述的可交联组合物, 其中, 来自组分C的阴离子 X^- 和/或组分D中的 X' 基团为1,3-二酮。

24. 根据权利要求21所述的可交联组合物, 其中, 来自组分C的阴离子X⁻和/或组分D中的X'基团为乙酰丙酮或1,3-环己二酮或其取代形式。

25. 根据权利要求1~3中任一项所述的可交联组合物, 其中, 组分C中的阴离子X⁻和/或组分D中的X'基团得自芳香族磺胺。

26. 根据权利要求25所述的可交联组合物, 其中, 组分C中的阴离子X⁻和/或组分D中的X'基团得自苯磺酰胺或甲苯磺酰胺。

27. 根据权利要求1~3中任一项所述的可交联组合物, 其中, 组分C中的阴离子X⁻得自三唑, 且组分D为酰亚胺或1,3-二酮。

28. 一种用于制备权利要求1~27中任一项所述的组合物的部件的成套用品, 其包含1) 部件I.1和部件II.1, 部件I.1包含组分C, 部件II.1不包含组分C而包含组分A、组分B以及任选的组分D和组分F; 或者另外可选地2) 一种部件的成套用品, 其包含部件I.2和部件II.2, 部件I.2包含组分C、组分A、任选的溶剂和任选的至少部分的组分D但不包含组分B, 部件II.2包含组分B和任选的其他组分D和组分F; 或另外可选的部件的成套用品; 或另外可选地3) 一种部件的成套用品, 其包含部件I.3和部件II.3, 部件I.3包含组分A、组分B、任选的组分D和组分F以及替代组分C的相应酸性化合物X-H, 部件II.3包含用于与部件I.3混合的强碱,

其中所述组分F含有酸性X''-H基团, X''为N、P、O、S或C; 所述组分F不同于组分A和组分D; 且所述组分F为能够与组分B反应的迈克尔加成供体。

29. 根据权利要求28所述的部件的成套用品, 其中部件I.1还包含至少部分的组分D。

30. 一种用于制备权利要求1~27中任一项所述的可交联组合物的方法, 其包括提供权利要求28或29所述的部件的成套用品, 以及将部件I.1与部件II.1混合、或者将部件I.2与部件II.2混合、或者将部件I.3与部件II.3混合。

31. 权利要求1~27中任一项所述的可交联组合物在制备涂料、油墨、薄膜、粘合剂、泡沫或复合基质组合物中的用途。

32. 一种涂料组合物, 其包含根据权利要求1~27中任一项所述的可交联组合物、以及另外的漆添加剂。

33. 根据权利要求32所述的涂料组合物, 其中, 所述漆添加剂为触变性控制剂。

34. 一种复合制品, 其包含填料材料以及作为粘合剂材料的权利要求1~27中任一项所述的可交联组合物。

35. 根据权利要求34所述的复合制品, 其中, 所述填料材料为纤维或颗粒。

36. 根据权利要求34所述的复合制品, 其中, 所述填料材料为无机纤维或无机颗粒。

通过真实迈克尔加成 (RMA) 反应而可交联的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过真实迈克尔加成 (RMA) 反应而可交联的可交联组合物,其包含具有至少2个活性不饱和基团(下文中称为RMA受体基团)的组分以及具有至少2个在活性亚甲基或次甲基中的酸性质子C-H(下文中称为RMA供体基团)的组分,这两个组分能够反应形成交联网络。

背景技术

[0002] 在处于可接受的或良好的适用期的组合物中,RMA化学作用也可以在较低的固化温度下调整成给出快速固化的组合物,以达到良好的材料特性,这使得该化学作用在作为用于可交联组合物的基础时非常有吸引力。使用潜在的碱性可交联催化剂的RMA可交联组合物的详情记载在W02011/124663中。

[0003] 真实迈克尔加成由强碱活化,但也可以通过将会消耗这些碱性催化剂的酸性物质的存在而被抑制。鉴于要达到理想的干燥过程,在涂料体系反应性的调整中,有多种需求需要平衡。干燥过程(也称为反应过程或固化过程)是交联反应基于时间函数的进程。通常而言,要求干燥过程可以使得在温和条件下使机械性能尽快建立,以有助于生产率。可交联组合物还需要合理的时间,在合理时间中,其能够在配制后以良好的应用特性进行使用,以使其实用;该时间通常是指适用期。此外还要求具有稳定的干燥过程,即,反应性(以及因而作为结果的干燥过程)不会受偶然存在的低水平酸性污染物强烈影响。

[0004] 另一方面,对于涂料应用,要求所得涂层具有良好的外观。这意味着,在涂覆之后的紧接其后的期间需要足够的流平性,当固化涂料组合物作为液体存在时能够有这样的流平性。这还意味着,需要不存在可能在固化非常迅速、特别是表面的固化比更深层更快时(这通常是如果固化发生在溶剂蒸发的时间尺度中或催化剂表面活化的情况)出现的人工产物如溶剂夹杂或气体夹杂或其他表面不规则物。同时,膜硬度的建立将在发生溶剂滞留的情况下受到影响。

[0005] 所述的要求在某种程度上是彼此相对的。对于快速固化过程,也是对于针对偶然酸污染物的高稳定性,优选合理的高水平催化剂,而同时这样高水平的催化剂可能引起过快的固化,并如上所述消极地影响表面外观和硬度发展。总体而言,较高的催化剂水平还可能消极地影响适用期。

[0006] 在先公开W0 2011/124663、W0 2011/124664和W0 2011/124665中已经示出,可以通过使用二氧化碳阻断的碱性催化剂来将快速固化与较长适用期相结合,当将组合物涂覆为薄膜时在二氧化碳(CO₂)蒸发时该催化剂活化。尽管该方法可用于创建长适用期/快速固化的结合,在厚膜应用的情况下其引入新难题,即,存在由CO₂从表面逸出引起的不均匀活化的风险。此外,对于没有可用于使CO₂蒸发的大表面的应用,上述CO₂阻断的催化剂具有明显的局限性。

[0007] 与从T.Jung等人,Farbe und Lacke,Oct 2003得知的包含光产胺催化剂的示例性组合物相反,还存在对能够在环境条件下简单固化的可交联组合物的需求。上述在UV照射

下确实产生强碱的光产胺催化剂不适用于涂覆更复杂的UV或可见光无法到达部分表面的不规则基底或不适用于高度有色体系。

发明内容

[0008] 发明的目的是提供一种RMA可交联组合物,其在这些相互对抗的需求中提供更好的平衡。

[0009] 根据本发明,至少一个前述问题已经通过由真实迈克尔加成(RMA)反应而可交联的可交联组合物而得到解决,该可交联组合物包含:

[0010] a.组分A,其具有至少2个在活性亚甲基或次甲基中的酸性C-H供体基团且 $pK_a(A)$ 为10.5~14,

[0011] b.组分B,其具有至少2个活性不饱和受体基团,其中受体基团与供体基团的摩尔比R为3:1~1:6,且组分B与组分A通过真实迈克尔加成(RMA)而反应形成交联网络,

[0012] c.碱性组分C,其为来自含有酸性X-H基团的化合物的碱性阴离子X⁻的盐,其中X为N、P、O、S或C,

[0013] i.其量 x_c 为0.001~1meq/(克组分A、B、C、D),

[0014] ii.阴离子X⁻为可与组分B反应的迈克尔加成供体,且

[0015] iii.阴离子X⁻的特征在于,对应酸X-H的 $pK_a(C)$ 以多于两个单位的程度低于主要组分A的 $pK_a(A)$ 且低于10.5,

[0016] d.任选的组分D,其包含一种或多种酸性X'-H基团,其中X'为N、P、O、S或C,

[0017] i.X'为与组分C中的基团X相同或不同的基团,

[0018] ii.X'-阴离子为可与组分B反应的迈克尔加成供体,

[0019] iii.组分D中的X'-H基团的 $pK_a(D)$ 以多于两个单位的程度低于主要组分A的 $pK_a(A)$ 且低于10.5,

[0020] iv.组分D中的酸性X'-H基团与组分C中的碱性阴离子X⁻的当量比 R_d/c 为1%~5000%,

[0021] e.不包括含有基于新戊二醇和六氢苯酐的丙二酸乙酯改性的聚酯、二-三羟甲基丙烷-四丙烯酸酯以及四丁基铵琥珀酰亚胺和乙酰乙酸乙酯的组合物。

具体实施方式

[0022] 发明人已经发现,使用特定组分C,可以在RMA供体和受体组分A和B之间引发有效的交联反应,其中组分C是阳离子与来自含有(去质子化)酸性X-H基团的化合物的碱性阴离子X⁻的盐,其中X为N、P、O、S或C,且其中阴离子X⁻也是可与组分B反应的迈克尔加成供体并对相应X-H的 $pK_a(C)$ 有特定要求。组分C的特定阴离子X⁻引发RMA反应并且阴离子X⁻将共价连接于组分A并变得整合到正在形成的交联网络中,这在所得的交联产物的物化特性方面是有利的。术语包含酸性X-H基团且X为N、P、O、S或C的化合物是指包含X-H酸性基团的化合物,其中酸性质子H位于该化合物的N、P、O、S或C原子上。尽管X在此指代化合物中的原子,当在说明书或权利要求书中提及X-H基团、阴离子X⁻、基团X⁻等时,其当然是指包含酸性X-H或去质子化的X⁻基团的化合物。这同样适用于X'和X''。

[0023] 组分是否是可与组分B反应的迈克尔加成受体不仅取决于指定的 pK_a 值,还取决于

某些分子参数。迈克尔加成供体是文献中已知的,且可以由本领域技术人员通过简单实验来方便地确定组分是否对组分B表现出迈克尔加成反应性。这样的实验也在下文中有述。合适的包含X-H基团的组分及其pKa值也在以下有述。组合物中的各种组分A、C、D和F通过pKa的特征范围而识别。现有化合物的pKa值均报道于文献中和/或可以由本领域技术人员通过标准惯常程序加以确认。在上下文中,在组分包含多于一个酸性质子时,该组分的相关pKa是组分的第一质子的pKa;例如丙二酸酯(盐)的pKa(A)为13。此外,当提及组分的pKa时,意味着提及该组分中的X-H酸性RMA供体的pKa。注意到,术语组分表示一种或多种组分,其还包括两种或更多种不同组分。

[0024] 根据本发明的组合物提供良好平衡的一组应用特性,例如应用时间干燥时间、硬度进展而没有溶剂滞留难题、以及外观。RMA反应的引发不需要另外的碱性催化剂。具体而言,对于本发明组合物而言的RMA反应不需要二氧化碳阻断的碱性催化剂,并因此其在二氧化碳蒸发成问题或不可能的应用中例如复合物、粘合剂等中具有优势。除此之外,与具有潜在碱催化剂的组合物相比,组合物可以显著地较为不昂贵。较低价格的一个方面是由于与碳酸盐阴离子相比大多数阴离子X⁻的盐有更好的可溶性,可以用于盐组分C中的阳离子的选择较宽,包括较为不昂贵的阳离子如碱金属或碱土金属阳离子。本发明的另一优势是组分C对包含羟基的聚合物的RMA反应抑制较为不敏感。因此,盐组分C可以与一种或多种包含A、B、D和/或F的羟基官能聚合物组合使用,同时还具有良好的外观和硬度特性,其中该聚合物的羟值高于61mgr KOH/gr并最高为200、180、150、120、100或80mgr KOH/gr。

[0025] 从以上组合物中放弃的是包含基于新戊二醇和六氢苯酐的丙二酸乙酯改性的聚酯、二-三羟甲基丙烷-四丙烯酸酯、四丁基铵琥珀酰亚胺和乙酰乙酸乙酯的组合物。或者,上述组合物不包含四丁基铵琥珀酰亚胺作为组分C与乙酰乙酸乙酯的结合。或者,组合物不包含四丁基铵琥珀酰亚胺作为组分C。

[0026] 在优选的实施方式中,可交联组合物包含组分D,该组分D包含一个或多个酸性X'-H基团,其中X'为N、P、O、S或C,

[0027] i. X'为与组分C中的基团X相同或不同的基团,

[0028] ii. X'-阴离子为可与组分B反应的迈克尔加成供体,

[0029] iii. 组分D中的X'-H基团的pKa(D)以多于两个单位的程度低于主要组分A的pKa(A),且低于10.5,

[0030] iv. 组分D中的酸性X'-H基团与组分C中的碱性阴离子X⁻的当量比Rd/c为1~5000%。

[0031] 令人惊奇地,已发现,组分D在发明组合物中的存在创建出具有前置期的干燥过程,这意味着交联反应性从较低开始(使得具有适用期,使得可以流动并使得任选溶剂的逸出),同时仍受益于在该前置期之外的引发剂组分C的全部潜能,由此使得在较后阶段的反应加速来以高速完成交联。该前置期可以通过如下详述的组分C和D的量和特征来进行调整。

[0032] 组分D是可选的,因此其量范围在0%和5000%之间。优选地,存在组分D且组分D中的酸性X'-H基团与组分C中的碱性阴离子X⁻的当量比Rd/c为10%~4000%,更优选为20%~2000%,最优选为50%~500%、400%或300%或者为75%~200%。

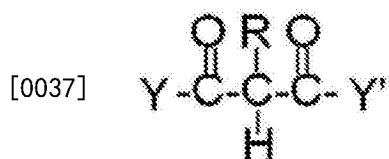
[0033] 不希望受到理论的束缚,相信本质上的反应机理是组分C中的阴离子X⁻与B反应,

形成去质子化的X-B-碳负离子加合物,其反过来使组分D中的X'-H基团(可得的次强酸)去质子化以形成阴离子X'-,其反过来与B反应形成加合物X'-B-直至D的量耗尽,之后仅有强碱X'-B-加合物将与A(其比D反应晚,因为A酸性较弱且具有较高的pKa)反应。反应链中最后的反应是造成组分A与B交联形成网络的反应。然而,该耗时的反应是在阴离子X-和X'-与B之间形成加合物X-B-和X'-B-的反应,由于阴离子X-和X'-对B的反应性较低,造成前置期。

[0034] 与现有技术中CO₂阻断的潜在碱催化剂相比,本发明的另一优势是,组合物中组分的pKa下限可以低得多,因为没有CO₂阻断的催化剂的酸分解的风险。pKa(C)和pKa(D)可以非常低。pKa(C)和pKa(D)可以低至-2、-1、0,但为达到充分的迈克尔加成反应性,优选为至少1、2或3。由于该较宽的pKa范围,组分C和D可以选自相对宽范围的分子。

[0035] RMA反应的起始由组分C引起。根据本发明的组合物不需要任何其他碱性组分来引发RMA反应。因此,优选组合物包含小于50mol%,最优选基本上没有(即,0摩尔%)除C之外的可以引发或催化RMA交联反应的另外碱性化合物。优选地,相对于碱性组分C,组合物包含小于50、40、30、20、15、10、5、3摩尔%的除C之外的能够引发(直接地或在去阻断或活化之后)A和B之间的RMA反应的碱性组分。特别地,本优势的优点是,组合物基本不包含潜在的碱催化剂,更特别地,基本不含二氧化碳阻断的潜在碱催化剂。这使得可以应用在较厚层或制品中。可以存在其他碱,例如胺,只要其是足够弱不会引发RMA反应的碱。

[0036] 在组分A中,在活性亚甲基或次甲基中的酸性C-H供体基团具有在10.5和14之间的pKa(A),并优选具有根据式1的结构:



[0038] 式1

[0039] 其中,R为氢或烷基、芳烷基或芳基取代基,且Y和Y'为相同或不同的取代基,优选为烷基、芳烷基或芳基(R*)、或烷氧基(-OR*)或其中-C(=O)-Y和/或-C(=O)-Y'被CN或苯基取代。活性亚甲基或次甲基为在式1羰基之间的-(H)-C(-R)-基团。优选地,组分A的RMA受体基团来自丙二酸酯基团或乙酰乙酸酯基团,且优选它们主要来自丙二酸酯基团。由于这些组分可以通过例如酯交换反应而构建成聚合物,其中的酯基可以是与聚合物的酯连接。

[0040] 在可交联组合物中,优选组分A中的大部分,优选至少50、60、70或甚至80摩尔%的C-H酸性RMA供体基团来自丙二酸酯基团或乙酰乙酸酯基团,更优选为丙二酸酯基团。在此情况下,丙二酸酯基团或乙酰乙酸酯基团是指占优势的组分A。术语占优势是指化合物提供大部分的官能性RMA反应供体或受体基团;在组分A、C、D和F的情况下,含有X-H供体基团的类型提供大部分的X-H酸性RMA供体基团。在可交联组合物中,组分A中的大部分,优选至少50、60、70或甚至80摩尔%的C-H酸性RMA供体基团来自丙二酸酯基团,且组分A中剩余的RMA供体基团基本上仅来自乙酰乙酸酯基团。

[0041] 在同一分子中同时含有丙二酸酯基团和乙酰乙酸酯基团的组分A也适用。此外,含有丙二酸酯基团和乙酰乙酸酯基团的组分的物理混合物是适用的。例如,组分A可以是包含丙二酸酯的聚合物与单独乙酰乙酸酯分子的物理混合物。特别优选用于本发明的含有丙二酸酯基团的组分是每分子含有1~50、更优选2~10个丙二酸酯基团的含丙二酸酯基团的寡

聚或聚合酯、醚、氨基甲酸酯和环氧酯。实践中,优选聚酯和聚氨酯。还优选这些含有丙二酸酯基团的组分具有约100~约5000、更优选250~2500范围内的数均分子量(Mn),以及约2或优选更低的酸值。也可以使用单丙二酸酯(盐),因为其每分子具有2个反应性C-H。此外,单体丙二酸酯(盐)可以用作反应稀释剂。

[0042] 组分B通常可以是乙烯化(ethylenically)不饱和组分,其中碳碳双键通过拉电子基团而活化,其中拉电子基团为例如在 α 位的羰基。合适的组分B在本领域已知,例如(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、或者基于马来酸、富马酸和/或衣康酸的聚酯(以及含有悬挂活化不饱和基团的马来酸酐和衣康酸酐和聚酯、聚氨酯、聚醚和/或醇酸树脂)。优选丙烯酸酯、富马酸酯和马来酸酯。最优选地,优选提供至少50、60、70、80或甚至至少90mol%的RMA受体基团的主要组分B是不饱和丙烯酰基官能组分。官能度,定义为每分子组分B的不饱和RMA受体基团的平均数目的数字,优选为2~20,当量重量(EQW:每活性官能团的平均分子量)为100~2000,且数均分子量优选为Mn200~5000。

[0043] 组分A和B的量根据其用于RMA反应的反应当量进行平衡。组合物中C-H受体与供体基团的当量摩尔比通常为3:1~1:6,优选为2:1~1:4,更优选为3:2~1:3,最优选小于1:1且优选高于1:2。组分A通常以5wt%~95wt%的重量份存在组合物中(相对于总的树脂固体),组分B通常也以5wt%~95wt%的重量份存在组合物中。在A和B存在相同聚合物中的情况下,该聚合物在组合物中的重量份可以为至少80、90或95wt%,并且甚至能够高达99wt%。

[0044] 通常而言,组分A和B的至少一种为聚合物的形式,例如含有丙二酸酯基团的聚酯。也可以是,(与组分A和B相关联的)两种官能团均存在于同样的聚合物中。注意到,术语组分A、B、C、D和F是指具有特定RMA反应性基团而与分子架构的具体方面无关的化合物。组分可以是小的单分子、二聚体、三聚体或四聚体等或寡聚物或聚合物链,其连接有一个或多个特定RMA反应性基团。例如,组分A可以是具有单个活化亚甲基部分的单分子如丙二酸酯或乙酰乙酸乙酯。这些分子具有两个可用于RMA反应的酸性C-H供体基团。组分A还可以是包含2个或3个丙二酸酯的二聚体或三聚体。组分A还可以是包含一个或多个丙二酸酯的寡聚物或聚合物链,其中丙二酸酯例如附着于或并入链中。实际上同样适用于组分B、C、D和F。而且,组分A、B、C、D和F中的一个或多个可以结合在一个小分子、寡聚物或聚合物中。组分形式的具体选择取决于将要形成的交联网络的预计特征。同时,在组合物中可以组合使用不同的聚合物,例如聚酯、多聚环氧树脂、聚氨酯或聚丙烯酸酯聚合物。还设想使用不同聚合物的组合,其通过RMA反应融入交联网络中。注意到,组分C、D和F还可以包含两个或多个作为可与组分B反应并因而可以融入交联网络的迈克尔加成供体的酸性供体基团。通常而言,带有寡聚物或聚合物的组分A至F的分子量可以在宽范围内变化,选择取决于预设的特定应用;通常(重均)分子量Mw高于100、200或500且低于200,000、150,000、100,000或50,000gr/mol。如本文针对涂料应用所述的,数均分子量(Mn)优选在约100至约5000的范围内。

[0045] 优选地,组合物不包含实质量的除组分A、C、D和F之外的能抑制组分A和B之间的迈克尔加成反应的酸性组分。

[0046] 组分C是根据式 Cat^+X^- 的盐,其中 Cat^+ 为非酸性阳离子,不具有抑制组分A和B的交联反应的能力。这意味着,如果任何质子与阳离子结合,相比于组分A中起作用的占优C-H的酸性,它们的酸性不超过多于两个单位,优选不多于1个单位且更优选不多于0.5个pKa单

位。可用的阳离子的实例包括无机阳离子,优选为碱金属阳离子或碱土金属阳离子,更优选为 K^+ 、 Na^+ 和 Li^+ ,或有机阳离子如四烷基铵和四烷基磷盐,还包括不具有质子但是极其非酸性的阳离子,例如强碱性有机碱的质子化形态,例如DBU、DBN或四甲基胍。这些碱将能够以其质子化形式引发组分A与B组分之间的交联反应但不干扰(抑制)反应。本发明另外的优点是,组分C比已知的RMA潜在碱催化剂显著地更为便宜。例如,在多数情况下,二氧化碳阻断的潜在碱催化剂中所需的阳离子为昂贵得多的四甲基铵型。由于阴离子 X^- ,即使是简单和不昂贵的阳离子如钾,盐组分C也具有足够的溶解度。

[0047] 碱性组分C为来自含酸性 $X-H$ 基团的化合物的碱性阴离子 X^- 的盐,其中 X 为N、P、O、S或C。组分C的阴离子 X^- 对于发明是必要的。阴离子 X^- 必须是可与组分B反应的迈克尔加成供体,并且其是比组分A的主要反应性C-H形态明显酸性更高的相应酸 $X-H$ 的阴离子。具体而言,阴离子 X^- 的特征在于,相应的酸 $X-H$ 的 pK_a (C)以多于两个单位的程度低于主要组分A的 pK_a (A)且低于10.5。如果,例如,主要组分A的形态为丙二酸酯(pK_a 13), $X-H$ 的 pK_a 应低于10.5。优选地,其低于10,更优选低于9.5,进而更优选低于9,最优选低于8.5。如果组分A的主要C-H形态具有其他性质(例如,乙酰乙酸酯, pK_a 10.7),则 $X-H$ 的 pK_a 应比主要组分A C-H形态低至少2个单位。组分C可以包括在规定范围内的多于一种的不同组分。

[0048] 而且,重要的是,根据迈克尔加成反应,通过酸性质子可连接的位点, X^- 可与组分B反应。在该反应时,原始的 X^- 阴离子从而转化成碱性更高的碳负离子,丧失了重新形成 $X-H$ 类的能力。

[0049] 最后,重要的是,形态 X^- 对组分B的反应性低于组分A的主要C-H形态的阴离子的反应性。这确保能创建出有效的前置期。优选地,反应性为至多1/3,更优选1/5、更优选至多1/10、进而更优选至多1/20、进而更优选至多1/40、最优选至多1/100。然而,反应性也不应过低,因为否则反应的完成将太慢;反应应当不低于组分A阴离子的1/10,000,优选不低于1/5,000、更优选不低于1/2,000、进而更优选不低于1/1,000、最优选不低于1/500。

[0050] 组分C的存在量为至少1 μ eq/g(每克有机固体组分的微当量),优选高于5 μ eq/g、更优选高于10 μ eq/g,并且优选不高于1meq/g、更优选不高于600 μ eq/g、最优选不高于400 μ eq/g。术语有机固体组分是指形成固体树脂的组分,也称为涂料组合物中的粘合剂,不含挥发性组分、颜料、流挂控制剂、以及其他漆常规的漆添加剂。具体而言,量的表达与反应形成交联网络的组分A、B、C和任选的D和F之和有关。组分C是主要存在的碱性组分,最终能够引发(在一系列酸碱反应步骤后)组分A和B的反应。优选地,不存在明显量的其他能够直接地、或在解除二氧化碳阻断后引发组分A和B之间的反应而不在与组分B的迈克尔加成反应中消耗(且不形成共价键)的碱性物质。组分C可以是低分子量物质,但是其也可以是聚合物物质的一部分,并且其可以与组分A和/或D在聚合物中结合。

[0051] 优选的是,除组分C外,还存在组分D,以使更长的适用期成为可能。对于某些应用,混合时的快速活化可能不存在问题(或者甚至是优选的),对于其他应用,在混合之后需要更长的施工窗口期。组分D是特性与组分C的阴离子的相应酸 $X-H$ 相似的酸性组分 $X'-H$ 。 X' 可以与 X 相同,或其可以不同;根据定义,组分D还可以包含多种形态。因此,组分D的 pK_a 定义为低于10.5且比 pK_a (A)低两个单位。优选地,其低于10,更优选低于9.5、进而更优选低于9、最优选低于8.5。同时,如果组分A的主要C-H形态显著低于丙二酸酯(例如,乙酰乙酸酯, pK_a 10.7), $X'-H$ 的 pK_a 应比主要组分A低至少两个单位。通常而言,组分D的 $X'-H$ 的 pK_a 将不低于

与组分C相关的X-H形态,因为不然的话,如本领域技术人员将意识到的,酸的迁移会使X和X'形态的角色反转。在组分D去质子化时,X'-可与组分B根据迈克尔加成反应通过连接有酸性质子的位点而反应。在该反应时,原始的X'-阴离子会从而转变为碱性更高的D-B加成碳负离子,丧失了重新形成X-H形态的能力。

[0052] 形态X'-对组分B的反应性低于组分A的主要C-H形态的阴离子的反应性。这确保了可以创建出有效的前置期。优选地,为至多1/3,更优选1/5、更优选至多1/10、进而更优选至多1/20、进而更优选至多1/40、最优选至多1/100。然而,反应性不应该太低,因为否则反应完成将会太慢;反应性应该不低于组分A阴离子的1/10,000、优选不低于1/5,000、更优选不低于1/2,000、进而更优选不低于1/1,000、最优选不低于1/500。相同的反应性偏好适用于组分C的阴离子X-。

[0053] 可以通过强碱和组分X-H的酸碱反应来制备组分C。可以单独加入组分D(X'-H),或者在选择相同的X和X'时,还可以通过使强碱与摩尔过量的组分D(X-H)反应形成组分D以及组分C,以形成作为组分C的X-H的阴离子的盐以及作为组分D的剩余未反应的过量X-H的混合物。明显地,可以加入另外的X'-H组分D,其中X'与形成组分C的原始X-H不同。在这样的组合中,出于适用期的改善,优选原始X-H和X'-H形态的总摩尔量超过所用的原始强碱。

[0054] 组分D延迟组合物中组分A与B之间的交联反应,且创建出前置期。这还在可交联组合物的涂层应用中提供开放时间;开放时间是粘度足够低,可以使得流动并且允许截留空气逸出以及使溶剂蒸发的时间。大量且低活性的组分D提供较长的前置期/延迟。组合物中优选当量含量的组分D可以定义为组分C中的阴离子X-的当量含量的函数。组分D与组分C中碱性阴离子X-的优选摩尔比 R_d/c 取决于相应阴离子X-相对于组分A阴离子的对于组分B的相对反应性。组分C与组分A相比的相对反应性越低,可以提供良好开放时间的优选比率越低;如果相对反应性较高,比例将较高。通常地,我们需要与组分C相比至少1%当量的组分D,优选高于10%、更优选高于50%、进而更优选高于100%;优选其不高于5000%,更优选不高于4000%、3000%、2000%、1000%或500%。

[0055] 如上所述,组分C和D还可以结合在一个分子中。这样可选的实施方式的实例是包含官能团的分子,该官能团包含多于一个的与B迈克尔加成反应的酸性X-H,例如可以为1,3-二酮或硝基甲烷。一个或多个酸性X-H基团处于阴离子形式的这类材料的盐会被认为对组分C的一个或多个等效物做出贡献,但是其他一个或多个未去质子化的X'-H基团将提供能够与组分B通过迈克尔加成反应的未去质子化X'-H形态(组分D)的一个或多个等效物(例如硝基甲烷2、和巴比妥酸3)。这样的同时具有组分C和D的分子的实例是式1化合物的单盐,其中R=H。该盐具有一个酸性质子C-H作为组分D以及一个盐组分C,其中X=X'。这样的(单-去质子化)X-H盐的一个等效物将与组分B反应,接着进行第二剩余酸性基团(X'-H)的去质子化。这与C和D是分开的且组分C作为单一X-H基团的盐与B迈克尔反应,并接着进行在另一个分开组分D上的X'-H的去质子化的情况类似。包含多个酸性氢的酸性亚甲基或甲基的盐应当被认为同时对例如在亚甲基的情况下比例为1:1、或在硝基甲烷的情况下比例为1:2的组分C和D做出贡献。

[0056] 组分D可以以低分子量形态存在,其可以以聚合物存在,其可以以挨着组分C的官能度的分子存在,如在在先段落中所述,其还可以与组分A结合在聚合物物质中,其可以与组分B结合在物质中,并且其可以是官能度A、C和D相结合的材料的一部分。相对于树脂,组合

物可以包含小于30wt%的能够与组分B进行迈克尔加成反应且未涵盖在组分A和D的定义中的其他组分。

[0057] pKa值是指,在环境条件(21℃)下的含水pKa值。它们可以方便地在文献中找到,且如果需要的话,可以通过本领域技术人员已知的程序在水溶液中进行确定。相关组分的pKa值的列表在下文中给出。

[0058]	琥珀酰亚胺	9.5	靛红	10.3
	乙琥珀胺	9.3	尿嘧啶	9.9
	邻苯二甲酰亚胺	8.3	4-硝基-2-甲基咪唑	9.6
	5,5-二甲基-乙内酰脲	10.2	苯酚	10.0
	1,2,4-三唑	10.2	乙酰乙酸乙酯	10.7
	1,2,3-三唑	9.4	氰基乙酸乙酯	9.0
	苯并三唑	8.2	乙酰丙酮	9.0
	苯磺酰胺	10.1	1,3-环己二酮	5.3
	硝基甲烷	10.2	糖精	2.0
	硝基乙烷	8.6	巴比妥酸	4.0
	2-硝基-丙烷	7.7	丙二酸二乙酯	13.0

[0059] 组分A、C、D和F以及所提及的在迈克尔加成中对于B的相对反应性可以经实验确定。当任一种在与室温下过量的模型RMA受体基团B(例如,丙烯酸丁酯)的配方中并存在至少能够使1摩尔%的RMA供体去质子化的碱的情况下以相当条件进行测试时,多种X-H形态的阴离子的反应性可以来自模型实验。酸性形态的消耗之后,可以及时进行滴定、NMR、GC或其他本领域技术人员已知的合适分析方法。

[0060] 合适的组分X-H(可衍生出组分C盐)和X'-H(组分D)可以是酸性质子附着于C、N、P、O或S原子的酸,并且迈克尔加成反应性通过这些原子发生。优选地,其附着于C、N或P原子,最优选为碳或氮原子。组分C和D中的X和X' 优选各自独立地选择为C、N或P。

[0061] 合适的化合物C和D具有源自于由两种或三种取代基活化的次甲基或亚甲基中或由一个硝基活化的甲基、亚甲基或次甲基中的X-或X'-H,这些取代基选自-CO₂R酯基、C(=O)R酮基、氰基和硝基。适当作为组分D的组分,或其作为组分C的一部分的阴离子形式的实例为氰基乙酸酯、1,3-二酮如乙酰丙酮和1,3-环己二酮,以及其取代类似物,如双甲酮,和硝基烷如硝基甲烷、2-硝基丙烷的硝基乙烷。优选类别的X-H和X'-H组分C和D是组分C中的X和/或组分D中的X' 为碳-酸性化合物(X=C)的化合物;由吸电子取代基如CO₂R酯、酮、氰基和硝基活化的次甲基、亚甲基和甲基,特别是根据式I的组分。通常而言,需要存在至少两个这样的取代基,尽管在硝基的情况下,一个取代基即可满足需要。

[0062] 另一优选类别的X-H和X'-H组分包括组分C的X和/或组分D中的X' 为氮杂酸性化合物(X=N)的化合物,优选这些N-H酸性化合物得自Ar-NH-(C=O)、-(C=O)-NH-(C=O)-或-

NH-(O=S=O)-基团、或N-H基团的氮包含在杂环中的杂环。优选的组分可以在酰亚胺组分中找到,优选为(任选取代的)环酰亚胺如琥珀酰亚胺和乙琥珀胺。取代的己内酰脲、尿嘧啶和巴比妥酸酯(盐)也落入此类中。另一个合适的类别由芳香族磺胺构成,如苯磺酰胺和对甲苯磺酰胺。糖精是该类别中的低pKa实例。

[0063] 另一优选类别的X-H和X'-H组分包括得自含有N-H作为杂环的一部分的杂环的N-H酸性化合物。实例为三唑、吡唑和咪唑,例如2-甲基-4-硝基-咪唑。特别优选的是三唑组分如1,2,4-三唑和苯并三唑。

[0064] 已发现,如果有多于一种的不同基团涉及在组合物中作为X-H(与组分C相关)和X'-H(组分D),对于创立出高反应性并带有较长适用期和开放时间会是有利的。发明人已经发现,使用pKa<8.9的一种或多种X-H或X'-H基团以及pKa>8.9的另一X-H或X'-H基团的结合是有利的;他们还发现,将来自氮杂酸性化合物特别是三唑的组分与酰亚胺或活性亚甲基如1,3-二酮相结合是有利的。优选地,在可交联组合物中,pKa(C)低于8.9且pKa(D)高于8.9。

[0065] 优选地,在可交联组合物中,

[0066] a. 组分A中的高于50%、优选高于60%、70%或甚至优选高于80%的RMA供体基团来自丙二酸酯基团,

[0067] b. 组分B中的高于50%、优选高于60%、70%或甚至优选高于80%的RMA受体基团来自丙烯酸酯基,

[0068] c. 组分C为苯并三唑盐、1,2,4-三唑的盐或1,3-环己二酮的盐,

[0069] d. 组分D为苯并三唑或三唑、1,3-二酮或酰亚胺。

[0070] 组合物还可以包含作为如组分E的一种或多种触变性诱导添加剂,特别是流挂控制剂,以用在涂覆应用且尤其是厚层中。

[0071] 可交联组合物还可以包含优选为少量的包含酸性X''-H基团的组分F,其中X''为N、P、O、S或C,组分F:i)不同于组分A和D但也是可与组分B反应的迈克尔加成供体。这些组分可以例如为与组分A具有相同pKa范围但不具有用于形成交联网络的至少2个反应性基团的组分、pKa高于10.5的组分C或N-H酸性组分例如吡唑和咪唑。这些组分可以用于使组分A的反应性放缓以改善开放时间。相对于树脂形成组分A、B、C、D和F的总重量,组分F的量xf至多为30wt%、更优选至多为25wt%、20wt%、15wt%并优选为1~10wt%或1~5wt%。

[0072] 如上所述的可交联组合物通常将不是市售可得的,因为其适用期通常太短;在粘度增加或凝胶化使得组合物无法操作之前,组合物可以被操作的时间太短。因此,可交联组合物需要通过在应用之前不久将构成组分A至F混合来完成。因此本发明还涉及部件的成套用品,其中部件包含可交联组合物的不反应的构成组分的组合。

[0073] 具体而言,用于制备根据本发明的组合物的部件的成套用品包含1) 部件I.1和部件II.1,部件I.1包含组分C,部件II.1不包含组分C;或另外可选地2) 部件的成套用品,包含部件I.2和部件II.2,部件I.2包含组分B,部件II.2不包含组分B;或另外可选地3) 部件的成套用品,包含部件I.3和部件II.3,部件I.3包含代替组分C的相应酸性化合物X-H,部件II.3包含用于与部件I.3混合以将酸性化合物X-H转变为其相应盐化合物C的强碱。

[0074] 发明人已经发现,将可交联组合物的组分结合的优选方式是提供一个部件I.1和另外的部件II.1,部件I.1包含优选地在部分溶剂(如果需要的话)中的组分C以及优选地还

包含至少部分的组分D, 部件II.1不包含组分C而包含组分A、B和任选的D和F。本发明还涉及所述的部件I.1和II.1的成套用品。本发明还涉及通过将包含组分C的成套用品部件I.1加入到包含组分A或B的组合物中而形成可交联组合物的方法。

[0075] 将组分结合以形成完整的可交联组合物的另外可选的方式是通过具有部件I.2和部件II.2, 在部件I.2中, 组分A和组分C(以及任选的组分D)相结合而没有组分B, 部件II.2包含组分B, 部件II.1和II.2可以在使用前不久进行结合。本发明还涉及所述的部件II.1和II.2的成套用品以及用于制备可交联组合物的方法, 该方法包括混合部件II.1与II.2。

[0076] 制备可交联组合物的第三种可用方式是提供包含组分A、B和任选的D和F的组合物, 并且加入相应的酸组分X-H并然后(在应用前不久)加入原位形成组分C盐的强碱, 而非加入作为盐的组分C。如果加入相对于强碱为摩尔过量的X-H, 则多余的X-H作为组分D, 可以达到同样的效果。该方法需要合适的搅拌程序, 例如强碱的稀释和/或强烈的搅拌/混合, 从而可以在组分A和B的RMA反应的非意向(局部)引发之前发生盐的形成。该组分X-H还可以在可交联组合物的应用之前不久加入。任选地, 在可交联组合物应用前不久通过使组分X-H与强碱反应并添加可交联组合物的剩余组分来非原位地形成盐组分C。因此, 本发明还涉及部件I.3其包含组分A、B和任选的D和F, 以及代替组分C的作为盐的相应酸组分X-H。本发明还涉及其用于制备根据本发明的可交联组合物的用途, 包含部件I.3和含强碱的另外部件II.3的部件的成套用品, 以及包括将部件I.3和II.3混合的方法。本发明还涉及通过以任何特定顺序、优选以上述顺序混合组分A至C以及任选的D、E和F的方法获得的组合物。本发明还涉及制备可交联组合物的方法, 包括提供含组分A、B、任选的D和F但不含组分C的第一组合物, 以及仅在可交联组合物的使用之前, 通过使强碱与含X-H的组分在第一组合物原位或非原位地反应形成组分C, 接着通过将由此得到的组分C与第一组合物混合。

[0077] 注意到, 在组合物中, $pK(D)$ 高于 $pK(C)$ 。然而, 当组分C和D在部件的成套用品中是分离的时, 并不需要此, 因为在混合时, 酸碱反应将发生在 $X'-H(D)$ 和 $X(-)(C)$ 之间, 并且在可交联组合物中将有处于平衡的 $X'-H$ 和 $X(-)$ 。

[0078] 根据本发明的可交联组合物在室温下可以具有多于20分钟的胶化时间。对于许多应用, 在完成可交联组合物的制备时, 得到的组合物优选具有在室温下的应用前高于20分钟、更优选高于30分钟、更优选高于60分钟、最优选高于90分钟的胶化时间。用于测定胶化时间的方法如下所述。可交联组合物可以在多种温度下固化, 并且也可以且有利地在通常是最大挑战的低温下这样做。组合物可以在低于 120°C , 优选低于 100°C 、 80°C 、 60°C 、 50°C 、 40°C 、甚至低于 30°C 的温度下固化。

[0079] 根据本发明的可交联组合物包含形成网络的组分A、B、C, 优选还包含D和任选的F, 并且可选地包含溶剂, 该组合物优选具有:

[0080] a. 组分A, 优选为寡聚物或聚合物, 其量 x_a 相对于总树脂为 $5\text{wt}\% \sim 95\text{wt}\%$, 以及

[0081] b. 组分B, 优选为二聚体、三聚体或四聚体、寡聚物或聚合物, 其量 x_b 相对于总树脂为 $5\text{wt}\% \sim 95\text{wt}\%$, 其中相对于总树脂, x_a 加 x_b 为至少 $40\text{wt}\%$, 优选为 $50\text{wt}\%$ 、 $60\text{wt}\%$ 、 $70\text{wt}\%$ 、 $80\text{wt}\%$ 或 $90\text{wt}\%$,

[0082] c. 碱性组分C, 其量 x_c 为 $0.001 \sim 1\text{meq}/(\text{克总树脂})$,

[0083] d. 优选地, 组分D, 其量 x_d 为使得组分D中的酸性 $X'-H$ 基团与组分C中的碱性阴离子基团X-的当量比 R_d/c 为 $1\% \sim 5000\%$,

[0084] e.可选的组分F,其量 x_f 相对于总树脂为1wt%~30wt%,

[0085] f.可选的溶剂,其量相对于总树脂加溶剂的总重量为0.1wt%~80wt%。

[0086] 取决于所设想的应用,可交联组合物还可以包含特定量的一种或多种不同的溶剂,优选为有机溶剂。在涂覆应用中,可以优选加入有机溶剂,优选低于80wt%、更优选低于55wt%、45wt%、35wt%、25wt%。为建立更好的适用期,优选溶剂包含至少1wt%的挥发性伯醇,更优选至少3wt%、甚至更优选至少5wt%、最优选至少8wt%的挥发性伯醇(相对于ABCD和F以及溶剂的总重量)。挥发性伯醇的沸点优选低于140℃,更优选低于130℃、120℃、110℃且最优选低于100℃。实例包括甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、正戊醇。可交联组合物还可以包含水。

[0087] 本发明使得可以提供基本上不含溶剂的用于特殊应用的可交联组合物。这些特殊实施方式例如是粉末涂覆树脂或用于复合材料的树脂。由于可以将组分A、B、C、D和F的分子量选得非常低,组合物的粘度可以足够低以用于即使无溶剂也要求低粘度的应用中。低分子量组分A至F($M_w < 500$ 、400、300或200)可以用作反应性稀释剂。例如,单乙酰乙酸酯或单丙二酸酯可以用作反应性稀释剂化合物A。优点是,组合物具有极低含量的挥发性有机组分(VOC),这表现出显著的环境优势。因此,在一个优选实施方式中,加入的有机溶剂的量较低且VOC小于5wt%,更优选小于3wt%、2wt%或甚至1wt%。在该实施方式中,优选树脂组分A、B、C、D或F的分子量 M_w 低于50,000、20,000、10,000、5000或甚至低于3000gr/mol。该组合物可以有利地用在VOC蒸发不可能或较为困难或不能接受的应用中。

[0088] 组分A、B、C、D和F均彼此反应并变得整合入交联网络中。如上所述,组分A和B具有至少两个交联官能团(分别为RMA供体和受体基团)以形成交联网络。优选地,组分A或B的至少一个平均具有多于2、优选至少2.1个交联官能团以提供更密集交联网络。除组分A和B外,组分C、D和F中的各个还可以包含两个或多个RMA供体基团,因此其变得完全整合入交联网络中。通常而言,具有两个或更多个交联基团且因而可以变得完全整合入交联网络中的组分的总量代表组分A、B、C、D和F的总重量的至少40wt%,更优选至少50wt%、60wt%和70wt%,且最优选至少80wt%。然而,优选组分A和B形成大部分交联网络,优选为树脂组分A、B、C、D和F的总重量的至少50wt%、60wt%或70wt%,且最优选至少80wt%。

[0089] 而且,可交联组合物可以包含与意向的特定应用有关的其他组分。这些可以是流变添加剂,以诱发触变性,以使涂料可以垂直涂覆而没有流挂;用作涂料组合物的可交联组合物可以包括所有种类的涂料添加剂,如颜料、扩链剂、纳米颗粒、纤维、稳定剂、分散剂、润湿剂、消泡剂、起泡剂等。

[0090] 根据本发明的可交联组合物可以用作涂料组合物,用于在例如金属或木材涂覆、塑料涂覆、汽车涂覆、海事和防护应用领域的涂料,或者是着色的,或者作为清漆。其还可以用于油墨、薄膜、粘合剂、泡沫和复合材料(如复合基质)领域的应用。因此,本发明还涉及包含本发明可交联组合物以及另外的漆添加剂(优选为触变性控制剂)的涂料组合物,以及涉及包含填料材料(优选为纤维或颗粒,更优选为无机纤维或无机颗粒)的复合颗粒,以及涉及作为粘合剂材料的本发明的可交联组合物。

[0091] 本发明的在先的更综合的讨论将通过以下具体实施例进行进一步阐述,这些实施例仅是示例性的。

[0092] 将以下缩写用于实验中使用的化学品:DiTMPMA是二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯

(从Aldrich购得 ($M_w = 466\text{g/mol}$)) 或用作Sartomer SR355 (由Sartomer商业提供); Disperbyk 163是由Byk商业提供的分散剂; Byk 310和315是由Byk商业提供的添加剂; Kronos 2310是由Kronos商业提供的 TiO_2 颜料, TBAH是四丁基氢氧化铵, TPAH是四丙基氢氧化铵, DBU是1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯, CHD是1,3-环己二酮, EtAcAc是乙酰乙酸乙酯; RT是室温, BT是苯并三唑, KBZT溶液是如下所述的苯并三唑钾在乙醇中的溶液。

[0093] 丙二酸聚酯A的制备

[0094] 向装配有填充拉西环的蒸馏柱的反应器中, 带入17.31mol的新戊二醇、8.03mol的六氢苯酐和0.0047mol的丁基锡酸。混合物在240℃在氮中聚合至酸值为0.2mg KOH/g。混合物冷却至130℃并加入10.44mol的丙二酸二乙酯。将反应混合物加热至170℃并在减压下去除乙醇。将几乎无色的材料冷却并用420g乙酸丁酯稀释至固体含量为90%。最终的树脂具有0.3mg KOH/g固体的酸值、20mg KOH/g固体的OH值以及3400Da的重均分子量。

[0095] 碱溶液C的制备

[0096] 根据表A将一定量的酸(X-H)溶解在强碱在醇溶剂的溶液中(量以克计; 所有强碱/酸的摩尔比等于1)。溶液在使用前放置过夜。

[0097] 表A

[0098]

碱编号	强碱类型	强碱量	酸类型	酸量	乙醇
C1	KOH	7	苯并三唑	14.86	63
C2	40%TBAH 在 甲醇中	5	苯并三唑	0.92	0

[0099]

C3	KOH	1	1,2,4-三唑	1.23	9
C4	DBU	0.50	苯并三唑	0.39	2
C5	40%TPAH 在 水中	1	苯并三唑	0.23	0
C6	KOH	0.86	CHD	1.72	8
C7	三丁基胺	1	苯并三唑	0.64	4

[0100] 本发明在前的更综合的讨论将通过以下具体实施例进一步阐述, 这些实施例仅是示例性的。

[0101] 分子量通过GPC在THF中测定, 且以聚苯乙烯的当量重量表示。

[0102] 胶化时间的确定: 在将碱C与可交联配方混合之后, 以规律的时间间隔针对粘度增加和热进展以肉眼检查配方。胶化时间定义为当将小瓶倒置时, 在40ml小瓶中的10g可交联配方不再显示出任何移动所需的时间。

[0103] 干燥时间的确定: 用Devilbiss喷枪, 具有3.5巴气压的喷嘴FF-1.4将漆喷在19×10.5cm的磷酸酯(盐)预处理的钢板上, 给出厚度在67和91μm之间的干燥膜层。喷涂之后, 直接在环境条件下(22℃, 60±2%的相对湿度)规律地(通常每2~5分钟)手动检查漆的粘着性。当在手工触碰时膜不再显示出任何粘着性时, 通过以更大的力旋转触碰, 检查膜的结膜和干透。如果在测定后没有观察到印记, 则漆定义为干燥的并且记录干燥时间。

[0104] Persoz硬度的测定:在环境室内,在23℃和55+/-5%的相对湿度下,测量Persoz摆杆硬度。如ASTM D 4366所述,硬度以摆杆acc.Persoz测定。以Fischer Permascope MP40E-S以五重在板的的不同地方测量层厚度并进行平均。

[0105] Wavescan分析:用Byk仪器的Wavescan II分析上述的板。使用Byk的Autochart软件来储存数据。分析在与厚度梯度垂直的方向上进行。在该仪器中,小型激光二极管的光通过样品的表面以60°角反射,并且反射的光在光泽角(相反的60°)检测到。在测量中,使“wave-scan”以约10cm的扫描长度穿过样品表面,每0.027mm记录数据点。样品的表面结构调节激光二极管的光。信号在0.1~30mm的范围内分为5个波长范围,并通过数学滤波进行处理。对5个范围中的每个,计算特征值(Wa 0.1~0.3mm、Wb 0.3~1.0mm、Wc 1.0~3.0mm、Wd 3.0~10mm、We 10~30mm)以及常规长波(LW,约1~10mm)和短波(SW,约0.3~1mm) wave-scan值。低值表示光滑的表面结构。此外,LED光源放置在wave-scan DOI中并在通过小孔之后以20度照亮表面。检测散射光并测量所谓的钝度值(du,<0.1mm)。通过使用短波范围Wa、Wb和du三个值,计算DOI值。(参见Osterhold e.a.,Progress in Organic Coatings,2009, vol.65,no4,pp.440-443)。

[0106] 表B

[0107]

编号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
丙二酸聚酯树脂 (A)	10	10	10	10	10	10
Sartomer SR355(B)	5.81	6.46	5.81	6.46	7.02	7.02
EtAcAc (A)	0	0.35	0	0.35	0.35	0.35
苯并三唑 (D)	0	0	0	0	0.57	0
1,2,4-三唑 (D)	0	0	0	0	0	0.33
碱溶液类型 (C)	C1	C1	C3	C3	C1	C3
碱溶液量 (C)	2.93	3.26	2.72	2.72	3.26	3.02
胶化时间 (分钟)	3	5	3	3	28	9

[0108] 根据表B制备可交联配方(量以克计)。加入组分A、B和D并混合。随后,加入碱溶液C并再次混合配方。如上所述,记录胶化时间,结果包括在表B中。

[0109] 表中的胶化时间清晰地表明,当丙二酸聚酯和Sartomer SR355仅与碱组分C混合时(实施例1、3)观察到非常迅速的凝胶化。还注意到,反应高度放热。同时,当加入EtAcAc时,尽管官能度略微稍低,但凝胶化非常迅速(实施例2、4)。有趣的是,当加入过量的组分D时(实施例5、6),观察到明显的凝胶化的延迟。当组分D为苯并三唑时,与组分D为1,2,4-三唑时相比,延迟更多,最可能是由于作为迈克尔供体的苯并三唑盐的反应性较低。

[0110] 表C

[0111]

编号	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	比较例 1
丙二酸聚酯树脂 (A)	10	10	10	10	10	10
Sartomer SR355 (B)	6.46	7.02	7.02	6.0	6.0	6.0

[0112]

EtAcAc (A)	0.35	0.35	0	0	0	0
苯并三唑 (D)	0	0.57	0.57	0.18	0	0
碱溶液类型 (C)	C2	C2	C5	C4	C6	C7
碱溶液量 (C)	3.68	3.68	2.99	2.89	3.31	4.54
胶化时间 (分钟)	4	28	35	37	±750	无凝胶

[0113] 将表C的可交联配方以与表B中的配方相似的方式进行制备和测试。实施例7~9的比较示出,具有其他在RMA反应中中性的阳离子的盐可以用作引发剂来达到这些配方的凝胶化。再次地,过量组分D(苯并三唑)的加入引起较长的凝胶化时间。

[0114] 氮碱DBU的盐和苯并三唑盐引起相似观察结论(实施例10),即,凝胶化发生的时间与在包含组分D的其他样品中观察到的相似。有趣的是,如果使用较弱的氮碱,例如三丁基胺,未观察到凝胶化(比较例1)。这可以通过三丁基铵阳离子与DBU-H⁺相比更高的酸性来解释,即,前者明显抑制丙二酸的去质子化,而后者不会。

[0115] 特殊的情况是1,3-环己二酮的使用(实施例11),因为该化合物具有两个酸性CH键。在其作为单钾盐的形式中,仍存在一个酸性的且潜在RMA反应性的CH键。因而,其将可以同时作为组分C和组分D来作用。该化合物还可以用于引发该可交联组合物的凝胶化。然而,由于其较低的pKa值和RMA反应中潜在的低反应性,发现较长的凝胶化时间。

[0116] 表D

[0117]

编号	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17
Kronos 2310	125.28	125.28	125.28	127.71	126.92	125.28
Disperbyk 163	3.77	3.77	3.77	3.84	3.82	3.77
Sartomer SR355 (B)	59.62	59.62	59.62	60.77	60.40	59.62
丙二酸聚酯树脂 (A)	100	100	100	100	100	100
Sartomer SR355 (B)	8.51	8.51	8.51	10.4	9.8	8.51
EtAcAc (A)	3.47	3.47	3.47	3.47	3.47	0
Byk 310/315 (1:4, 质量比)	0.94	0.94	0.94	0.96	0.95	0.92

[0118]

苯并三唑 (D)	3.11	3.11	3.11	6.22	5.71	0.87
乙酰丙酮 (D)	0	5.23	10.45	10.45	9.6	0
琥珀酰亚胺 (D)	0	0	0	0	0	0.31
正丙醇	27.5	27.9	26.3	26.95	26.5	14.69
乙醇	0	0	0	0	0	13.50
乙酸丁酯	27.5	27.9	26.3	26.95	26.5	0
KBZT 溶液 (C)	35.5	35.5	35.5	35.5	32.6	17.71

[0119] 表E

[0120]

干燥层厚度 (μm)	90	91	85	87	67	69
干燥时间 (分钟)	37	46	50	65	45	60
胶化时间 (分钟)	30	42	55	72	60	n.d
RT 24小时后的硬度	116	109	115	68	138	109
短波	6.7	4.6	5.0	4.0	7.8	31.7
长波	2.5	3.2	3.7	2.4	4.8	4.7

[0121] 将实施例配方实施例12~17制备成有色漆,具有如表X中所列的组成(量以克计)。

[0122] 通过首先将Kronos 2310、Disperbyk 163和Sartomer SR355共同研磨到颜料浆(表D的前3个组分)来制备有色漆。通过将7g KOH和14.86g苯并三唑(1:1摩尔比)溶解在63g乙醇中得到KBZT溶液,产生1.47meq/g苯并三唑钾溶液。向颜料浆中根据表D中的量加入丙二酸酯树脂,较多的Sartomer SR355、EtAcAc、Byk 310/315混合物,苯并三唑、乙酰丙酮、正丙醇和乙酸丁酯。混合所有组分。随后,加入KBZT溶液,该已经可以喷涂的漆如上所述在加入KBZT溶液之后5分钟之内进行混合和喷涂。

[0123] 在这些配方上测定干燥层厚度(μm)、干燥时间(分钟)、胶化时间(分钟)、RT下24小时后的硬度、短波和长波,如上所述。结果包括在表E中。

[0124] 从实施例12、13、14的比较中可以观察到,配方中量不断增加的乙酰丙酮量引起增加的干燥时间和更长的胶化时间,而不过多地影响硬度。实施例14和实施例15的对比表明,苯并三唑水平的增加还进一步延迟干燥和胶化时间。然而,当以较低层厚度应用与实施例15相比包含较少KBZT溶液的非常相似的配方(实施例16)时,在干燥时间、干燥/胶化时间平衡以及硬度方面获得良好的结果。最终,实施例17示出,琥珀酰亚胺在延长干燥时间中非常有效,但是这引起较高的短波值。

[0125] 实施例18. 琥珀酰亚胺的迈克尔加成反应性的确定

[0126] 将5克(50.5mmol)琥珀酰亚胺溶解在42克丙烯酸丁酯和42克甲醇的混合物中,并以其本身,或者在加入强碱(9.82克1.12meq/g四丁基氢氧化铵在甲醇中的溶液,11meq)后保持在室温下。随后,琥珀酰亚胺的浓度通过选取样品、用已知过量的水中的HCl中和、并用KOH溶液回滴定而确定为时间的函数。没有碱引发,在两周内在溶液中未观察到琥珀酰亚胺N-H的明显损耗。在加入碱的情况下,可以看到琥珀酰亚胺的浓度随时间降低,如下表F中所示出的。琥珀酰亚胺浓度表示为相对于基于使用量的理论水平%。

[0127] 表F

[0128]

时间(分钟)	琥珀酰亚胺残余(%)
3	99
30	87
60	77
120	60
180	48

[0129] 在该催化剂水平下 ($[\text{琥珀酰亚胺}]/[\text{碱}] = 5$) , 23% 的琥珀酰亚胺酸性质子在约1小时内消耗。

[0130] 使用相同的方法, 还确定多种其他组分的反应性; 作为参考, 将相似的安排 (set-up) 用于在这些条件下的丙二酸二甲酯的反应性 (只有在此情况下, 用GC确定剩余的DMM水平)。表G列出相对迈克尔加成反应性的结果, 其表示为表明在这些条件下每分钟以转化%表示的初始增加的数字。可以看到, 在所有情况下, 该内在固有的反应性显著低于丙二酸酯, 但仍是存在的。

[0131] 表G

[0132]

丙二酸二甲酯	42
琥珀酰亚胺	0.33
苯并咪唑	0.29
1,2,4-三唑	0.91
5,5-二甲基乙内酰脲	0.03
苯磺酰胺	0.11