(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119255916 A
(43)申请公布日 2025.01.03

(21)申请号 202380042133.2
(22)申请日 2023.05.24
(30)优先权数据
22175292.6 2022.05.25 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.11.22
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2023/023335 2023.05.24
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/230122 EN 2023.11.30
(71)申请人 湛新美国股份有限公司
地址 美国
(72)发明人 L·马哈简 G·弗罗里驰
L·弗勒德 K·加里佩
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
专利代理师 张钦
(51)Int.Cl.
B41M 5/00(2006.01)
C08G 73/06(2006.01)
B41J 3/407(2006.01)

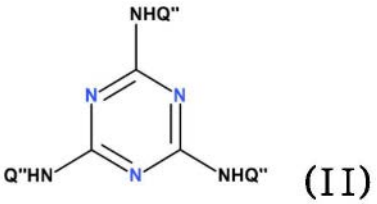
权利要求书3页 说明书17页

(54)发明名称

三嗪氨基甲酸酯交联剂

(57)摘要

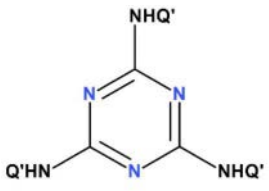
一种交联剂,其可通过使一种或多种以下通式(II)的化合物与一种或多种以下通式(III)的化合物反应获得:



(II)

$HO-[X-]_iR^1$

(III),其中所述交联剂包含以下通式(I)的化合物的混合物:

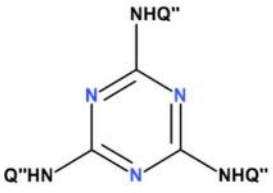


(I)

其中Q'为式$COO-[X-]_iR^1$的基团;其中,对于所述混合物中35mol%或更多的Q'而言,每个i独立地选自1-50的整数,和对于所述混合物中其余的Q'而言,i等于0;每个X独立地选自CH_2-CH_2-O、$CH_2-CH(CH_3)-O$、$CH(CH_3)-CH_2-O-$、$CH_2-C(CH_3)_2-O-$、$CH_2-CHVin-O$、$CHVin-CH_2-O$、$CH_2-CHPh-O-$和$CHPh-CH_2-O$,其中Ph为苯基,Vin为乙烯基;每个R^1独立地选自C_1-C_{30}烃基。

CN 119255916 A

1.一种交联剂,其可通过使一种或多种以下通式(II)的化合物与一种或多种以下通式(III)的化合物反应获得:



(II)

$HO-[X-]_iR^1$ (III)

其中:

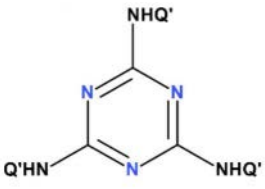
每个Q"为式$COOR^2$的基团,其中每个R^2独立地选自C_1-C_{30}烃基,

每个X独立地选自CH_2-CH_2-O、$CH_2-CH(CH_3)-O$、$CH(CH_3)-CH_2-O-$、$CH_2-C(CH_3)_2-O-$、$CH_2-CHVin-O$、$CHVin-CH_2-O$、$CH_2-CHPh-O-$和$CHPh-CH_2-O$,其中Ph为苯基,Vin为乙烯基,

每个i独立地选自1-50的整数,

每个R^1独立地选自C_1-C_{30}烃基,

其中所述交联剂包含以下通式(I)的化合物的混合物:



(I)

其中Q'为式$COO-[X-]_iR^1$的基团,其中:

对于所述混合物中35mol%或更多的Q'而言,每个i独立地选自1-50的整数,和对于所述混合物中其余的Q'而言,i等于0,

每个X独立地选自CH_2-CH_2-O、$CH_2-CH(CH_3)-O$、$CH(CH_3)-CH_2-O-$、$CH_2-C(CH_3)_2-O-$、$CH_2-CHVin-O$、$CHVin-CH_2-O$、$CH_2-CHPh-O-$和$CHPh-CH_2-O$,其中Ph为苯基,Vin为乙烯基,和

每个R^1独立地选自C_1-C_{30}烃基。

2.根据权利要求1所述的交联剂,其中所述混合物中至少70mol%的化合物具有至少一个i不为0的Q'基团。

3.根据权利要求1或2所述的交联剂,其中对于所述混合物中59-77mol%的Q'而言,每个i独立地选自1-50的整数,和对于所述混合物中其余的Q'而言,i等于0。

4.根据权利要求3所述的交联剂,其中对于所述混合物中59-77mol%的Q'而言,i等于2,和对于所述混合物中其余的Q'而言,i等于0。

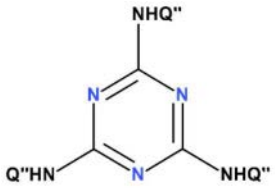
5.根据前述权利要求中任一项所述的交联剂,其中每个X独立地选自$-CH_2-CH_2-O$和$-CH_2-CH(CH_3)-O$。

6.根据前述权利要求中任一项所述的交联剂,其中R^1独立地选自C_1-C_4烃基。

7.根据前述权利要求中任一项所述的交联剂,其中对于所有三个Q'基团而言,所述混合物中式(I)的化合物的至少5mol%具有选自1-50的整数的i。

8.一种水性组合物,其包含权利要求1-7中任一项所述的交联剂。

9.一种形成权利要求1-7中任一项所述的交联剂的方法,其包括使一种或多种以下通式(II)的化合物与一种或多种以下通式(III)的化合物在没有催化剂的存在下反应的步骤:



(II)

HO-[X-]$_i$R^1 (III)

其中：

Q"为式COOR^{2}的基团，其中每个R^{2}独立地选自C_1-C_{30}烃基，

每个X独立地选自CH_2-CH_2-O、CH_2-CH(CH_3)-O、CH(CH_3)-CH_2-O-、CH_2-C(CH_3)$_2$-O-、CH_2-CHVin-O、CHVin-CH_2-O、CH_2-CHPh-O-和CHPh-CH_2-O，其中Ph为苯基，Vin为乙烯基，

每个i独立地选自1-50的整数，

每个R^{1}独立地选自C_1-C_{30}烃基。

10.一种形成涂层的方法，其包括使权利要求1-7中任一项所述的交联剂与其自身反应的步骤，条件是：所述反应在至多30wt％的能够与通式(I)的化合物缩合且与包含1,3,5-三嗪氨基甲酸酯部分的化合物不同的额外化合物的存在下进行，其中所述wt％相对于通式(I)的化合物的量。

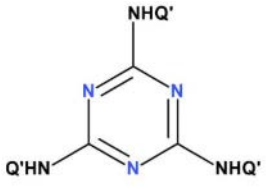
11.根据权利要求10所述的方法，其中所述能够与通式(I)的化合物缩合的额外化合物具有一个或多个下述官能团：醛、羟基、环氧基、羧基和酸酐。

12.根据权利要求10或11所述的方法，其中所述反应步骤包括使所述交联剂经受至少120℃的温度。

13.一种涂层，其包含交联的权利要求1-7中任一项所述的交联剂，条件是：没有与包含1,3,5-三嗪氨基甲酸酯部分的化合物不同的额外化合物与通式(I)的化合物缩合，或者至多30wt％的与包含1,3,5-三嗪氨基甲酸酯部分的化合物不同的额外化合物与通式(I)的化合物缩合，其中所述wt％相对于通式(I)的化合物的量。

14.一种使权利要求1-7中任一项所述的交联剂与额外化合物共交联的方法，其包括将所述交联剂和所述额外化合物在100-150℃的温度下加热的步骤。

15.一种以下通式(I)的化合物：



(I)

其选自以下列举的化合物：

a)其中Q'基团中的一个为式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基团，和其中Q'基团中的两个为式COO-[CH_2-CH_2-O-]$_2$$CH_3$的基团；

b)其中Q'基团中的一个为式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基团，和其中Q'基团中的两个为式COO-[CH_2-CH_2-O-]$_2$$CH_2CH_2CH_2CH_3$的基团；

c)其中Q'基团中的一个为式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基团，和其中Q'基团中的两个为式COO-[CH_2-CH(CH_3)-O-]$_2$$CH_3$的基团；

d)其中Q'基团中的一个为式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基团，和其中Q'基团中的两个为式$COOCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$的基团；和

e)其中Q'基团中的一个为式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基团,和其中Q'基团中的两个为式$COO-[CH_2-CH_2-O-]_2CH_2CH_3$的基团。

三嗪氨基甲酸酯交联剂

技术领域

[0001] 本发明涉及三嗪氨基甲酸酯交联剂,特别是用于涂料组合物,更特别是用于形成涂层的水性制剂。

背景技术

[0002] 三(烷氧基羰基氨基)三嗪是市售的交联剂。它们的化学结构通常包含各种烷基氨基甲酸酯官能团的组合。因为它们不溶于水,所以它们通常在正丁醇等有机溶剂中提供。因此,很难在水性涂料制剂中使用它们。此类化合物的一个有趣特征是,它们不含甲醛或在固化时不释放甲醛。因此,它们对人体的毒性较低。它们也特别不适合自交联反应,即,在没有其它反应性化合物的情况下,它们不会形成薄膜。当用于交联诸如含羟基和环氧基的聚合物等反应性化合物时,它们会产生在硬度和柔韧性之间实现良好平衡的高度耐用、耐酸的薄膜。这种薄膜通常应用于汽车面漆、外罐清漆和卷材涂层。三(烷氧基羰基氨基)三嗪可以用作涂料或油墨制剂中的唯一交联剂,或者可以较低的水平与诸如氨基树脂或异氰酸酯的其它交联剂结合使用,以获得性能的平衡。

[0003] 除了三(烷氧基羰基氨基)三嗪外,提供氨基甲酸酯官能团的其它几种可用的无甲醛交联剂也是可行的。此类替代品的实例是异氰酸酯和封端的异氰酸酯。这些可以提供优异的性能,但会产生危险的封端剂和游离的异氰酸酯。

[0004] 发明概述

[0005] 因此,本发明的目的是提供一种氨基甲酸酯交联剂,其至少部分克服了上述缺点中的一些。

[0006] 更具体地,本发明的目的是提供一种稳定的与水相容的氨基甲酸酯交联剂,其能够实现高交联密度,且具有低环境或毒性问题。

[0007] 第一方面的交联剂、第二方面的混合物和第三方面的化合物可以具有下述一个或多个优点:

[0008] • 它们可自交联。这意味着,它们能够与自身反应形成交联的产物(通常是薄膜)。因此,除了所述交联剂、混合物或化合物本身外,不需要其它(额外)反应性化合物来获得交联的产物。因此,薄膜通常可以在仅存在少量其它反应性化合物的情况下获得,或甚至在不存在其它反应性化合物的情况下也可以获得。

[0009] • 它们可以不含甲醛。这意味着,它们不需要含有甲醛,和通常不含甲醛。此外,它们在固化过程中不会释放甲醛。因此,它们对人体的毒性很低。

[0010] • 它们特别适合形成低VOC(挥发性有机化合物)制剂,因为它们往往可分散在水中。

[0011] • 它们可以形成具有高交联密度的涂层。

[0012] • 它们可与水性丙烯酸、聚酯和环氧树脂粘结剂相容。

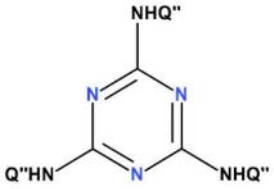
[0013] 第四方面的水分散体可以具有下述一个或多个优点:

[0014] • 其可以是稳定的。

[0015] • 其VOC含量可以非常低。

[0016] • 其可以在多种基材上形成具有优异耐溶剂性的涂层,所述基材包括金属、玻璃和纸张。

[0017] 在第一方面,本发明涉及一种交联剂,其可通过使一种或多种通式(II)的化合物与一种或多种通式(III)的化合物反应获得:

[0018] 

(II) $HO-[X-]_iR^1$ (III),

[0019] 其中:

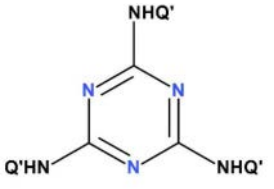
[0020] 每个Q"为式$COOR^2$的基团,其中每个R^2独立地选自C_1-C_{30}烃基,

[0021] 每个X独立地选自CH_2-CH_2-O、CH_2-CH(CH_3)-O、CH(CH_3)-CH_2-O-、CH_2-C(CH_3)$_2$-O-、CH_2-CHVin-O、CHVin-CH_2-O、CH_2-CHPh-O-和CHPh-CH_2-O,其中Ph为苯基,Vin为乙烯基,

[0022] 每个i独立地选自1-50的整数,

[0023] 每个R^1独立地选自C_1-C_{30}烃基,

[0024] 其中所述交联剂包括以下通式(I)的化合物的混合物:

[0025] 

(I)

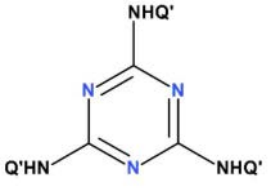
[0026] 其中Q'为式$COO-[X-]_iR^1$的基团,其中:

[0027] 对于所述混合物中35mol%或更多的Q'而言,每个i独立地选自1-50的整数,和对于所述混合物中其余的Q'而言,i等于0,

[0028] 每个X独立地选自CH_2-CH_2-O、CH_2-CH(CH_3)-O、CH(CH_3)-CH_2-O-、CH_2-C(CH_3)$_2$-O-、CH_2-CHVin-O、CHVin-CH_2-O、CH_2-CHPh-O-和CHPh-CH_2-O,其中Ph为苯基,Vin为乙烯基,和

[0029] 每个R^1独立地选自C_1-C_{30}烃基。

[0030] 在第二发面,本发明涉及以下通式(I)的化合物的混合物:

[0031] 

(I)

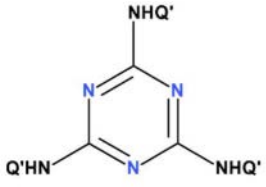
[0032] 其中Q'为式$COO-[X-]_iR^1$的基团,其中:

[0033] 对于所述混合物中35mol%或更多的Q'而言,每个i独立地选自1-50的整数,和对于所述混合物中其余的Q'而言,i等于0,

[0034] 每个X独立地选自CH_2-CH_2-O、CH_2-CH(CH_3)-O、CH(CH_3)-CH_2-O-、CH_2-C(CH_3)$_2$-O-、CH_2-CHVin-O、CHVin-CH_2-O、CH_2-CHPh-O-和CHPh-CH_2-O,其中Ph为苯基,Vin为乙烯基,和

[0035] 每个R^1独立地选自C_1-C_{30}烃基。

[0036] 在第三方面,本发明涉及一种以下通式(I)的化合物:

[0037] 

(I)

[0038] 其选自以下列举的化合物：

[0039] a)其中Q’基团中的一个为式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基团,和其中Q’基团中的两个为式$COO-[CH_2-CH_2-O-]_2CH_3$的基团；

[0040] b)其中Q’基团中的一个为式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基团,和其中Q’基团中的两个为式$COO-[CH_2-CH_2-O-]_2CH_2CH_2CH_2CH_3$的基团；

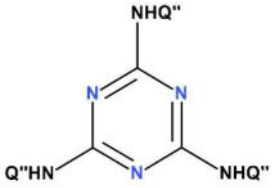
[0041] c)其中Q’基团中的一个为式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基团,和其中Q’基团中的两个为式$COO-[CH_2-CH(CH_3)-O-]_2CH_3$的基团；

[0042] d)其中Q’基团中的一个为式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基团,和其中Q’基团中的两个为式$COOCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$的基团;和

[0043] e)其中Q’基团中的一个为式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基团,和其中Q’基团中的两个为式$COO-[CH_2-CH_2-O-]_2CH_2CH_3$的基团。

[0044] 在第四方面,本发明涉及一种水性(涂料)组合物,其包含第一方面的任一实施方案的交联剂、第二方面的任一实施方案的混合物、或第三方面的任一实施方案的化合物中的一种。

[0045] 在第五方面,本发明涉及一种形成第一方面的交联剂、第二方面的混合物或第三方面的化合物的方法,其包括使一种或多种通式(II)的化合物与一种或多种通式(III)的化合物在没有催化剂的存在下反应的步骤：

[0046] 

(II)　　$HO-[X-]_iR^1$　(III),

[0047] 其中：

[0048] Q”为式$COOR^2$的基团,其中每个R^2独立地选自C_1-C_{30}烃基,

[0049] 每个X独立地选自CH_2-CH_2-O、$CH_2-CH(CH_3)-O$、$CH(CH_3)-CH_2-O-$、$CH_2-C(CH_3)_2-O-$、$CH_2-CHVin-O$、$CHVin-CH_2-O$、$CH_2-CHPh-O-$和$CHPh-CH_2-O$,其中Ph为苯基,Vin为乙烯基,

[0050] 每个i独立地选自1-50的整数,和

[0051] 每个R^1独立地选自C_1-C_{30}烃基。

[0052] 在第六方面,本发明涉及一种形成涂层的方法,其包括使第一方面的任一实施方案的交联剂、第二方面的任一实施方案的混合物或第三方面的任一实施方案的化合物与其自身反应,条件是:所述反应在至多30wt％的能够与通式(I)的化合物缩合且不同于包含1,3,5-三嗪氨基甲酸酯部分的化合物的额外化合物的存在下进行,其中所述wt％相对于通式(I)的化合物的量。

[0053] 在第七方面,本发明涉及一种涂层,其包含交联的第一方面的任一实施方案的交联剂、交联的第二方面的任一实施方案的混合物或交联的第三方面的任一实施方案的化合

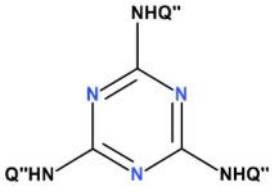
物,条件是:没有与包含1,3,5-三嗪氨基甲酸酯部分的化合物不同的额外化合物与通式(I)的化合物缩合,或者相对于通式(I)的化合物的量,至多30wt%的与包含1,3,5-三嗪氨基甲酸酯部分的化合物不同的额外化合物与通式(I)的化合物缩合。

[0054] 在第八方面,本发明涉及一种将第一方面的任一实施方案的交联剂、第二方面的任一实施方案的混合物或第三方面任一实施方案的化合物与额外化合物共交联的方法,所述方法包括将所述混合物与所述额外化合物在100-150℃的温度下加热的步骤。

[0055] 发明详述

[0056] 本文中使用的且除非另有说明,术语“水性(含水)组合物”用于表示基于水的溶液、基于水的分散体和基于水的乳液。如本技术领域通常所知,术语“基于水的溶液”是指在连续相中与水性介质混合的化合物,通常是低聚物和/或聚合物颗粒。术语“基于水的分散体”是指其中化合物作为不溶性颗粒分散在水性介质中的混合物。术语“基于水的乳液”是指其中化合物作为液滴悬浮在整个水性介质中的混合物。

[0057] 在第一方面,本发明涉及一种交联剂,其可通过使一种或多种通式(II)的化合物与一种或多种通式(III)的化合物反应获得:

[0058] 

(II) $HO-[X-]_iR^1$ (III),

[0059] 其中:

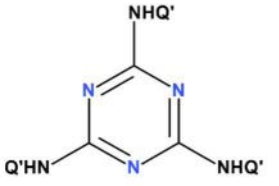
[0060] 每个Q”为式$COOR^2$的基团,其中每个R^2独立地选自C_1-C_{30}烃基,

[0061] 每个X独立地选自CH_2-CH_2-O、CH_2-CH(CH_3)-O、CH(CH_3)-CH_2-O-、CH_2-C(CH_3)$_2$-O-、CH_2-CHVin-O、CHVin-CH_2-O、CH_2-CHPh-O-和CHPh-CH_2-O,其中Ph为苯基,Vin为乙烯基,

[0062] 每个i独立地选自1-50的整数,

[0063] 每个R^1独立地选自C_1-C_{30}烃基,

[0064] 其中所述交联剂包括以下通式(I)的化合物的混合物:

[0065] 

(I)

[0066] 其中Q’为式$COO-[X-]_iR^1$的基团,其中:

[0067] 对于所述混合物中35mol%或更多的Q’而言,每个i独立地选自1-50的整数,和对于所述混合物中其余的Q’而言,i等于0,

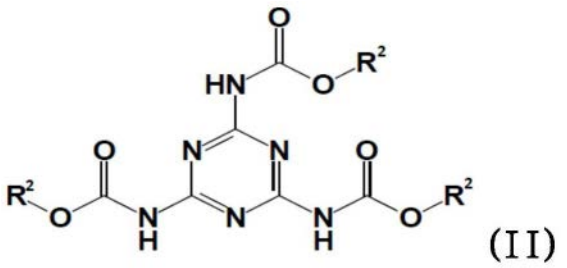
[0068] 每个X独立地选自CH_2-CH_2-O、CH_2-CH(CH_3)-O、CH(CH_3)-CH_2-O-、CH_2-C(CH_3)$_2$-O-、CH_2-CHVin-O、CHVin-CH_2-O、CH_2-CHPh-O-和CHPh-CH_2-O,其中Ph为苯基,Vin为乙烯基,和

[0069] 每个R^1独立地选自C_1-C_{30}烃基。

[0070] 本发明的交联剂可通过转氨基甲酰化反应获得,其中式$[X-]_iR^1$的基团替代通式(II)中的烃基链R^2以得到通式(I)。用于本文的化合物(II)可以是纯的化合物或通式(II)的化合物的混合物。通式(II)的化合物最容易以通式(Ⅱ)的化合物的混合物形式获得,和

这种化合物的混合物是用于制备本发明的交联剂、混合物或化合物的可接受的起始材料。

[0071] 通式(II)也可以其展开形式来表示：

[0072] 

(II)

[0073] 通式(II)的化合物被称为三(烷氧基羰基氨基)三嗪(有时也称为TACT)。

[0074] R^2独立地选自C_1-C_{30}烃基，优选C_1-C_{15}烃基，更优选C_1-C_{12}烃基，又更优选C_1-C_8烃基，仍更优选C_1-C_6烃基，还更优选C_1-C_4烃基，再更优选C_1和C_4烃基(例如正丁基)。优选R^2为线性烃基链。从其中R^2是相对较短烃基链的化合物(II)获得的第一方面的交联剂的优点在于，预期它们比从其中R^2为相对较长烃基链的化合物(II)获得的第一方面的交联剂更加与水相容。然而，即使对于相对较长的R^2链，相对于起始材料，与水相容性也会得到改善。

[0075] 一种或多种通式(II)的化合物的一个实例是包含其中所有基团R^2都是甲基的化合物、其中所有基团R^2都是正丁基的化合物、和其中一些基团R^2是甲基和其它基团R^2是正丁基的化合物的通式(II)的化合物的混合物。这种混合物的一个具体实例是CYMEL® NF2000，可商购自allnex USA，Inc.。

[0076] 还已经观察到，存在于化合物(I)中的基团$[X-]_iR^1$的确切性质可以在限定的范围内变化，同时保持其有利的性能。因此，使用一种以上不同的化合物(III)制备化合物(I)是可以接受的。然而，使用单一的化合物(I)更简单。

[0077] 各种可能的X共有一定的亲水性和长度。

[0078] 在一些实施方案中，每个X可以独立地选自$-CH_2-CH_2-O$和$-CH_2-CH(CH_3)-O$。

[0079] 对于所述一种或多种通式(III)的化合物和对于在所述交联剂(I)中所包含的化合物混合物而言，X的性质及其在混合物的情况中所占的比例通常是相同的。

[0080] 对于所述一种或多种通式(III)的化合物和对于在所述交联剂中所包含的化合物(I)的混合物而言，i及其在混合物的情况中所占的比例通常是相同的，条件是所涉及的i不是0。

[0081] 在一些实施方案中，每个不是0的i可以独立地选自1-50的整数，优选1-30的整数，更优选1-15的整数，更优选1-10的整数，甚至更优选1-5的整数，又甚至更优选2-3的整数，和最优选每个不是0的i为2。

[0082] 对于一种或多种通式(III)的化合物和对于在所述交联剂中包含的化合物(I)的混合物而言，R^1的性质及其在混合物的情况中所占的比例通常是相同的，条件是所涉及的i不是0。

[0083] 对于所述一种或多种通式(III)的化合物和对于在所述交联剂中包含的化合物(II)的混合物而言，R^1的性质及其在混合物的情况中所占的比例通常与R^2的性质及其比例是相同的，条件是所涉及的i等于0。

[0084] R^1独立地选自C_1-C_{30}烃基。在一些实施方案中，R^1可以是包含或不包含环状部分的直链或支化烷基，芳基，烷芳基或芳烷基。优选直链烷基。

[0085] 在一些实施方案中,R^1可以独立地选自C_1-C_{20}烃基,优选C_1-C_{10}烃基,更优选C_1-C_6烃基,和最优选C_1-C_4烃基。考虑到其更好的与水相容性,优选较短的烃基。

[0086] 一种或多种通式(III)的化合物的实例为2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇、2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇、二丙二醇单甲醚和2-丁氧基乙醇。

[0087] 通常,本发明的交联剂不含甲醛。

[0088] 通常,在所述交联剂中包含的化合物的混合物也不含甲醛。

[0089] 第一方面的交联剂以及其中包含的化合物的混合物包括可通过使一种或多种通式(II)的化合物与一种或多种通式(III)的化合物反应获得的化合物,且也可以包含在反应结束时可能留在反应介质中的未反应的起始材料(例如其中每个Q'中的i等于0的通式(I)的化合物)。在一些实施方案中,所述交联剂的至少70mol%、优选至少80mol%、更优选至少90mol%、甚至更优选至少95mol%和更优选基本上所有的化合物都符合通式(I)。所述交联剂可以处于液体介质中,即,其可以与溶剂接触。例如,它可以悬浮、分散或溶解在溶剂中。所述溶剂优选包括水,和在这种情况下所述交联剂包含在水分散体中。这是第四方面的主题。

[0090] 在一些实施方案中,至少70mol%、优选至少80mol%、更优选至少90mol%、更优选至少95mol%、更优选至少99mol%和最优选基本上所有的通式(I)的化合物的混合物中的化合物可以具有至少一个其中i不是0的Q'基团。换言之,在这些实施方案中,至多30mol%、优选至多20mol%、更优选至多10mol%、更优选至多5mol%、更优选至多1mol%和最优选基本上0mol%的通式(I)的化合物的混合物中的化合物的所有Q'基团等于0。这些所有Q'基团等于0的通式(I)的化合物通常是未反应的通式(II)的化合物。

[0091] 在一些实施方案中,每个X可以独立地选自-CH_2-CH_2-O和-CH_2-CH(CH_3)-O。

[0092] 在一些实施方案中,对于所述混合物中35mol%或更多的Q'而言,每个i可独立地选自1-50的整数、优选1-30的整数、更优选1-15的整数、更优选1-10的整数、甚至更优选1-5的整数、又甚至更优选2-3的整数,和对于所述混合物中其余的Q'而言,i等于0。

[0093] 在一些优选的实施方案中,对于所述混合物中的50-80mol%的Q'而言,每个i可独立地选自1-50的整数、优选1-30的整数、更优选1-15的整数、更优选1-10的整数、甚至更优选1-5的整数、又甚至更优选2-3的整数,和对于所述混合物中其余的Q'而言,i等于0。

[0094] 在一些更优选的实施方案中,对于所述混合物中的57-77mol%的Q'而言,每个i可独立地选自1-50的整数、优选1-30的整数、更优选1-15的整数、更优选1-10的整数、甚至更优选1-5的整数、又甚至更优选2-3的整数,和对于所述混合物中其余的Q'而言,i等于0。

[0095] 在一些甚至更优选的实施方案中,对于所述混合物中的59-77mol%的Q'而言,每个i可独立地选自1-50的整数、优选1-30的整数、更优选1-15的整数、更优选1-10的整数、甚至更优选1-5的整数、又甚至更优选2-3的整数,和对于所述混合物中其余的Q'而言,i等于0。

[0096] 在一些更优选的实施方案中,对于所述混合物中的59-77mol%的Q'而言,i可以等于1或2,和对于所述混合物中其余的Q'而言,i等于0。

[0097] 在一些最优选的实施方案中,对于所述混合物中的59-77mol%的Q'而言,i可以等于2,和对于所述混合物中其余的Q'而言,i等于0。

[0098] 在一些实施方案中,对于所有三个Q'基团,至少5mol%、优选至少10mol%、更优选

至少15mol％、更优选至少20mol％的所述混合物中的通式(I)的化合物具有不为0的i,例如选自1-50的整数。

[0099] 在一些实施方案中,对于所有三个Q'基团,5-40mol％、优选10-32mol％、更优选16-26mol％、更优选19-23mol％和最优选20-22mol％的所述混合物中的通式(I)的化合物具有不为0的i,例如选自1-50的整数。

[0100] 在一些实施方案中,对于所有三个Q'基团,5-40mol％、优选10-32mol％、更优选16-26mol％、更优选19-23mol％和最优选20-22mol％的所述混合物中的通式(I)的化合物具有选自1-30的整数的i。

[0101] 在一些实施方案中,对于所有三个Q'基团,5-40mol％、优选10-32mol％、更优选16-26mol％、更优选19-23mol％和最优选20-22mol％的所述混合物中的通式(I)的化合物具有选自1-15的整数的i。

[0102] 在一些实施方案中,对于所有三个Q'基团,5-40mol％、优选10-32mol％、更优选16-26mol％、更优选19-23mol％和最优选20-22mol％的所述混合物中的通式(I)的化合物具有选自1-10的整数的i。

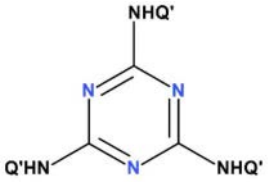
[0103] 在一些实施方案中,对于所有三个Q'基团,5-40mol％、优选10-32mol％、更优选16-26mol％、更优选19-23mol％和最优选20-22mol％的所述混合物中的通式(I)的化合物具有选自1-5的整数的i。

[0104] 在一些实施方案中,对于所有三个Q'基团,5-40mol％、优选10-32mol％、更优选16-26mol％、更优选19-23mol％和最优选20-22mol％的所述混合物中的通式(I)的化合物具有选自2-3的整数的i。

[0105] 在一些实施方案中,对于所有三个Q'基团,5-40mol％、优选10-32mol％、更优选16-26mol％、更优选19-23mol％和最优选20-22mol％的所述混合物中的通式(I)的化合物具有等于2的i。

[0106] 第一方面的任何特征可以如第五方面中相应描述的。

[0107] 在第二方面,本发明涉及一种通式(I)的化合物的混合物:

[0108] 

(I)

[0109] 其中Q'为式$COO-[X-]_iR^1$的基团,其中:

[0110] 对于所述混合物中35mol％或更多的Q'而言,每个i独立地选自1-50的整数,和对于所述混合物中其余的Q'而言,i等于0,

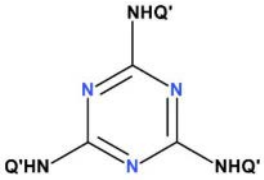
[0111] 每个X独立地选自CH_2-CH_2-O、$CH_2-CH(CH_3)-O$、$CH(CH_3)-CH_2-O-$、$CH_2-C(CH_3)_2-O-$、$CH_2-CHVin-O$、$CHVin-CH_2-O$、$CH_2-CHPh-O-$和$CHPh-CH_2-O$,其中Ph为苯基,Vin为乙烯基,和

[0112] 每个R^1独立地选自C_1-C_{30}烃基。

[0113] 在一些实施方案中,第二方面的混合物的组成可以与第一方面的交联剂的组成相同。

[0114] 第二方面的任何特征可以如第一方面中相应描述的。

[0115] 在第三方面,本发明涉及一种通式(I)的化合物:

[0116]  (I)

[0117] 其选自以下列举的化合物：

[0118] a)其中Q'基团中的一个为式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基团，和其中Q'基团中的两个为式$COO-[CH_2-CH_2-O-]_2CH_3$的基团；

[0119] b)其中Q'基团中的一个为式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基团，和其中Q'基团中的两个为式$COO-[CH_2-CH_2-O-]_2CH_2CH_2CH_2CH_3$的基团；

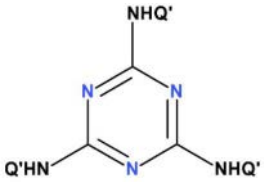
[0120] c)其中Q'基团中的一个为式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基团，和其中Q'基团中的两个为式$COO-[CH_2-CH(CH_3)-O-]_2CH_3$的基团；

[0121] d)其中Q'基团中的一个为式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基团，和其中Q'基团中的两个为式$COOCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$的基团；和

[0122] e)其中Q'基团中的一个为式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基团，和其中Q'基团中的两个为式$COO-[CH_2-CH_2-O-]_2CH_2CH_3$的基团。

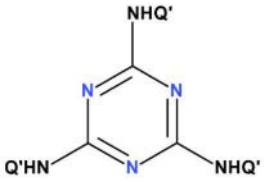
[0123] 在一些实施方案中，这些化合物是存在于第一方面的交联剂或第二方面的混合物中的各化合物的实例。

[0124] 在第一优选的实施方案中，本发明涉及一种通式(I)的化合物：

[0125]  (I)

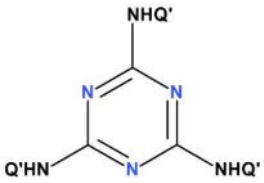
[0126] 其中Q'基团中的一个为式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基团，和其中Q'基团中的两个为式$COO-[CH_2-CH_2-O-]_2CH_3$的基团。

[0127] 在第二优选的实施方案中，本发明涉及一种通式(I)的化合物：

[0128]  (I)

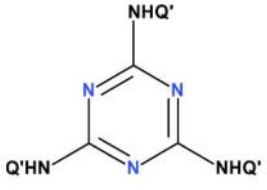
[0129] 其中Q'基团中的一个为式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基团，和其中Q'基团中的两个为式$COO-[CH_2-CH_2-O-]_2CH_2CH_2CH_2CH_3$的基团。

[0130] 在第三个优选的实施方案中，本发明涉及一种通式(I)的化合物：

[0131]  (I)

[0132] 其中Q'基团中的一个为式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基团，和其中Q'基团中的两个为式$COO-[CH_2-CH(CH_3)-O-]_2CH_3$的基团。

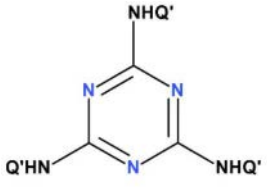
[0133] 在第四优选的实施方案中,本发明涉及一种通式(I)的化合物:

[0134] 

(I)

[0135] 其中Q'基团中的一个为式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基团,和其中Q'基团中的两个为式$COOCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$的基团。

[0136] 在第五优选的实施方案中,本发明涉及一种通式(I)的化合物:

[0137] 

(I)

[0138] 其中Q'基团中的一个为式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基团,和其中Q'基团中的两个为式$COO-[CH_2-CH_2-O-]_2CH_2CH_3$的基团。

[0139] 在第四方面,本发明涉及一种水性(涂料)组合物,其包含第一方面的任一实施方案的交联剂、第二方面的任一实施方案的混合物、或第三方面的任一实施方案的化合物。

[0140] 在一些实施方案中,所述水性组合物可包含5-50wt%的水,优选10-25wt%的水。

[0141] 优选地,所述水性组合物不包含任何有机溶剂。在一些实施方案中,所述水性组合物可包含0-10wt%、优选0-4wt%的水混溶性有机溶剂。这些少量的有机溶剂使所述水性组合物仍然符合低VOC水性组合物的要求。

[0142] 优选地,水的量和水混溶性有机溶剂的量的总和不超过50wt%。

[0143] 在一些实施方案中,所述水性组合物可包含5-50wt%的水,和0-50wt%、优选0-10wt%、更优选0-4wt%的水混溶性有机溶剂,其中水的量和水混溶性有机溶剂的量的总和不超过50wt%。

[0144] 优选地,所述水性组合物可包含10-25wt%的水,和0-10wt%、优选0-4wt%的水混溶性有机溶剂。

[0145] 当存在时,任何水混溶性有机溶剂都是合适的。优选地,所述有机溶剂可以包括具有以下通式的化合物:

[0146] $X=HO-[-X'-]_j-R^3$

[0147] 其中R^3独立地选自C_1-C_{30}烃基,和优选与R^1相同。

[0148] X'独立地选自CH_2-CH_2-O、$CH_2-CH(CH_3)-O$、$CH(CH_3)-CH_2-O-$、$CH_2-C(CH_3)_2-O-$、$CH_2-CHVin-O$、$CHVin-CH_2-O$、$CH_2-CHPh-O-$和$CHPh-CH_2-O$,且优选与X相同,其中Ph为苯基,Vin为乙烯基。

[0149] j独立地选自1-50的整数,和优选与i相同。

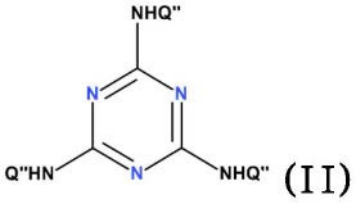
[0150] 在一些实施方案中,所述水性分散体可包含50-95wt%的第一方面的任一实施方案的交联剂、第二方面的任一实施方案的混合物、或第三方面的任一实施方案的化合物。

[0151] 在一些实施方案中,a)水,b)任选的水混溶性有机溶剂,和c)第一方面的任一实施方案的交联剂、第二方面的任一实施方案的混合物或第三方面的任一实施方案的化合物的

总量合计占所述水分散体的至少90wt％,优选至少95wt％,更优选至少99wt％,最优选基本上全部。

[0152] 第四方面的任何特征可以如第一方面、第二方面或第三方面中相应描述的。

[0153] 在第五方面,本发明涉及一种形成第一方面的交联剂、第二方面的混合物或第三方面的化合物的方法,其包括使一种或多种通式(II)的化合物与一种或多种通式(III)的化合物在没有催化剂的存在下反应的步骤:

[0154] 

(II) $HO-[X-]_iR^1$ (III),

[0155] 其中:

[0156] Q"为式$COOR^2$的基团,其中每个R^2独立地选自C_1-C_{30}烃基,

[0157] 每个X独立地选自CH_2-CH_2-O、CH_2-CH(CH_3)-O、CH(CH_3)-CH_2-O-、CH_2-C(CH_3)$_2$-O-、CH_2-CHVin-O、CHVin-CH_2-O、CH_2-CHPh-O-和CHPh-CH_2-O,其中Ph为苯基,Vin为乙烯基,

[0158] 每个i独立地选自1-50的整数,和

[0159] 每个R^1独立地选自C_1-C_{30}烃基。

[0160] 如果所述一种或多种通式(II)的化合物是以溶解于有机溶剂的形式获得(例如购得),则可以有利地在加入一种或多种通式(III)化合物之前,根据本领域技术人员熟知的技术去除至少90wt％、优选95wt％或更多的所述溶剂。

[0161] 如果通式(III)化合物的沸点为140℃或更低,则执行此初步溶剂去除步骤特别有益。

[0162] 在一些实施方案中,通式(II)化合物与通式(III)化合物的摩尔比可以为1:4.5至1:1.5。优选地,该比例可以是1:4至1:2,更优选地,该比例可以是1:3.5至1:2.5。最优选地,该比例为1:3。这样的比例是有利的,因为它们具有最佳的自交联性能,和在共交联后通常得到非常好的耐水性和耐溶剂性。

[0163] 通式(II)化合物和通式(III)化合物之间的反应优选在惰性气氛下,例如在氮气中,按照本领域技术人员所熟知的技术进行。反应温度通常为60-180℃,反应压力通常为50-500mbar。

[0164] 第五方面的方法不需要催化剂。本发明人甚至注意到,当不使用催化剂时,令人惊讶地获得了更好的结果。

[0165] 所述反应结束时,可以加入水以形成水性组合物,特别是水性分散体。优选逐渐地加水。优选加入水,直到所述水性组合物中的固体含量达到75-95wt％。

[0166] 除了水以外,还可以加入水混溶性有机溶剂,使最终固体含量达到40-94wt％。合适的水混溶性有机溶剂的一个例子是乙二醇单丁醚。加入这种溶剂可有助于降低分散体的粘度。

[0167] 第五方面的任合特征可以如第一、第二或第三方面中相应描述的。

[0168] 在第六方面,本发明涉及一种形成涂层的方法,其包括使第一方面的任一实施方案的交联剂、第二方面的任一实施方案的混合物或第三方面的任一实施方案的化合物与自

身反应,条件是:所述反应在相对于通式(I)的化合物的量为至多30wt%、至多25wt%、至多20wt%、至多15wt%、至多10wt%、至多5wt%、至多3wt%或甚至至多1wt%的能够与通式(I)的化合物缩合且与包含1,3,5-三嗪氨基甲酸酯部分的化合物不同的额外化合物的存在下进行。这意味着,如果反应介质中有100g的通式(I)的化合物,则反应介质中可存在不超过30g、不超过25g、不超过20g、不超过15g、不超过10g、不超过5g或甚至不超过1g的能够与通式(I)的化合物缩合且与包含1,3,5-三嗪氨基甲酸酯部分的化合物不同的化合物。

[0169] 通常,在第六方面,本发明涉及一种形成涂层的方法,其包括使第一方面的任一实施方案的交联剂、第二方面的任一实施方案的混合物或第三方面的任一实施方案的化合物与自身反应,条件是:所述反应在相对于通式(I)的化合物的量为至多30wt%、至多25wt%、至多20wt%、至多15wt%、至多10wt%、至多5wt%、至多3wt%或甚至至多1wt%的不属于通式(I)的化合物但能够与通式(I)的化合物缩合的额外化合物的存在下进行。

[0170] 换句话说,在第六方面,本发明涉及第一方面的任一实施方案的交联剂、第二方面的任一实施方案的混合物或第三方面的任一实施方案的化合物用于通过自交联形成涂层的用途。

[0171] 在一些实施方案中,所述涂层可以如下文第七方面中所述。

[0172] 第六方面所述的反应为自交联反应,即,a)第一方面的任一实施方案的交联剂、第二方面的任一实施方案的混合物或第三方面的任一实施方案的化合物中的任一者与b)其自身之间发生的交联反应。第一方面的任一实施方案的交联剂、第二方面的任一实施方案的混合物以及第三方面的任一实施方案的化合物都具有这种能够与自身发生反应的性质,以形成交联的网络,从而形成交联的产物(通常是薄膜或涂层)。

[0173] 在一些实施方案中,所述自交联反应在相对于通式(I)的化合物的量为至多30wt%、优选至多25wt%、更优选至多20wt%、更优选至多15wt%、更优选至多10wt%、更优选至多5wt%、甚至更优选至多3wt%或再更优选至多1wt%的能够与通式(I)的化合物缩合且与包含1,3,5-三嗪氨基甲酸酯部分的化合物不同的额外化合物的存在下进行。

[0174] 这意味着,在这些实施方案中,可以在反应过程中存在至多30wt%、至多25wt%、至多20wt%、至多15wt%、至多10wt%、至多5wt%、至多3wt%或甚至至多1wt%的不属于通式(I)但能够与交联剂、混合物或根据通式(I)的化合物缩合的化合物(不同于包含1,3,5-三嗪氨基甲酸酯部分的化合物)。允许至多30wt%的不属于通式(I)的化合物的原因在于,在这种少量的其它反应性化合物存在下,所述反应主要保持自交联反应。

[0175] 最优选地,所述自交联反应在不存在能够与通式(I)的化合物缩合且与包含1,3,5-三嗪氨基甲酸酯部分的化合物不同的额外化合物下进行。这意味着,在这些实施方案中,在自交联反应过程中允许存在的唯一额外化合物是包含1,3,5-三嗪氨基甲酸酯部分但不属于通式(I)的化合物。这也意味着,在这些实施方案中,在反应过程中不允许存在能够与通式(I)的化合物缩合的额外化合物(不同于包含1,3,5-三嗪氨基甲酸酯部分的那些)。这一例外是由于这样的事实:在形成第一方面的交联剂时,可能会形成少量包含1,3,5-三嗪氨基甲酸酯部分但不属于通式(I)的副产物。此类副产物的存在通常不会显著干扰第一方面的交联剂、第二方面的混合物或第三方面的化合物的性能。此外,去除这种副产物非常耗时耗能且浪费。因此,在合成第一方面的交联剂后通常不将其从所述交联剂中除去。

[0176] 在一些实施方案中,所述反应步骤可包括使所述交联剂经受至少120℃或甚至至

少130℃的温度。例如,所述反应步骤可包括使所述交联剂经受120-190℃的温度。

[0177] 在一些实施方案中,所述能够与通式(I)化合物缩合的额外化合物可以具有一个或多个下述官能团:醛、羟基、环氧基、羧基和酸酐。

[0178] 第六方面的任何特征可如第一、第二、第三或第七方面中相应描述的。

[0179] 在第七方面,本发明涉及一种涂层,其包括交联的第一方面的任一实施方案的交联剂、交联的第二方面的任一实施方案的混合物或交联的第三方面的任一实施方案的化合物,条件是:没有与包含1,3,5-三嗪氨基甲酸酯部分的化合物不同的额外化合物与通式(I)的化合物缩合,或者相对于通式(I)的化合物的量为至多30wt%、优选至多25wt%、更优选至多20wt%、更优选至多15wt%、更优选至多10wt%、更优选至多5wt%、甚至更优选至多3wt%和甚至更优选至多1wt%的与包含1,3,5-三嗪氨基甲酸酯部分的化合物不同的额外化合物与通式(I)的化合物缩合。

[0180] 通常,在第七方面,本发明涉及一种涂层,其包括交联的第一方面的任一实施方案的交联剂、交联的第二方面的任一实施方案的混合物或交联的第三方面的任一实施方案的化合物,条件是:没有不属于通式(I)的额外化合物与通式(I)的化合物缩合,或者相对于通式(I)的化合物的量为至多30wt%、优选至多25wt%、更优选至多20wt%、更优选至多15wt%、更优选至多10wt%、更优选至多5wt%、甚至更优选至多3wt%和甚至更优选至多1wt%的不属于通式(I)的额外化合物与通式(I)的化合物缩合。

[0181] 在一些实施方案中,当根据实施例部分中描述的测试方法测量时,所述涂层能够承受至少70次、优选至少80次、更优选至少100次、甚至更优选至少120次、甚至更优选至少150次、甚至更优选至少175次、还更优选至少200次的MEK双向摩擦。

[0182] 在一些实施方案中,所述能够与通式(I)的化合物缩合的额外化合物具有一个或多个下述官能团:醛、羟基、环氧基、羧基和酸酐。

[0183] 第七方面的任何特征可如第一、第二、第三或第六方面中相应描述的。

[0184] 在第八方面,本发明涉及一种使第一方面的任一实施方案的交联剂、第二方面的任一实施方案的混合物或第三方面的任一实施方案的化合物与额外化合物共交联的方法,其中所述方法包括将所述交联剂、所述混合物或所述化合物与所述额外化合物在100-150℃、或甚至110-150℃的温度下加热的步骤。

[0185] 第一方面的任一实施方案的交联剂、第二方面的任一实施方案的混合物或第三方面的任一实施方案的化合物可以与多种额外化合物共交联。合适的额外化合物的实例是共聚单体、低聚物和聚合物,例如含羟基的单体、低聚物和聚合物,含环氧基的单体、低聚物和聚合物,和含羧基的单体、低聚物和聚合物。

[0186] 作为一方面的第一方面的任一实施方案的交联剂、第二方面的任一实施方案的混合物或第三方面的任一实施方案的化合物与作为另一方的额外化合物的混合物可包含在涂料组合物中,特别是低VOC水性组合物中。

[0187] 在一个有利的方面,本文所用的额外化合物是丙烯酸多元醇。适用于本文的示例性丙烯酸多元醇聚合物包括可从allnex USA,INC购买的商品名为**Viacryl®、Setaqua®**或**Macrynal®**的那些。

[0188] 这种共交联可以在有或没有催化剂的情况下发生,和通常需要加热。

[0189] 所得涂层通常适合保护表面。

[0190] 第八方面的任何特征可如第一、第二或第三方面中相应描述的。

实施例

[0191] 通过以下实施例进一步说明本公开内容。这些实施例仅仅用于说明目的,并不旨在限制权利要求书的范围。

[0192] 实施例1:摩尔比为1:3的三((甲基/丁基)氨基甲酸酯)三嗪和2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇之间的反应

[0193] 向带有玻璃搅拌器、热电偶、蒸馏桥和Liebig冷凝器的500ml四颈玻璃烧瓶中加入242g(0.32mol)的包含丁基和甲基氨基甲酸酯官能团组合的1,3,5-三嗪(以在丁醇中的50wt%形式存在,可以商品名Cymel®NF2000A商购自allnex)。在100mbar的减压下进行蒸馏,和将温度逐渐从70℃升至150℃,直到玻璃烧瓶中存在的化合物的重量减少至136g,表明丁醇溶剂几乎完全被去除。

[0194] 然后,将烧瓶及其内容物在氮气氛下恢复到大气压并冷却至100℃。然后将118g(0.98mol)的2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇与所述1,3,5-三嗪混合。在大气压和氮气氛下逐渐升高反应混合物的温度,并在120-130℃保持30分钟,以促进由2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇交换所述1,3,5-三嗪上的烷基链。然后在氮气氛下将真空度从350mbar逐渐提高到80mbar,然后逐渐将温度提高到150℃。在搅拌下将反应保持在80mbar和150℃下,直至不再观察到馏出物的冷凝,从而得到173g最终产物。所有溶剂蒸馏完毕后,将反应温度降至80℃,并逐步加入48g水,从而获得在水中的78wt%加合物。

[0195] 从C NMR来看,实现了约65mol%的烷基化物质的替换(平均每个三嗪分子中有2个2-(2-甲氧基乙氧基)乙基氨基甲酸酯官能团取代)。

[0196] 通过LC-MS证实了相似的取代度(64mol%)。此外,LC-MS可以评估所述三嗪中三(2-(2-甲氧基乙氧基)乙基氨基甲酸酯)的比例为21mol%。

[0197] 实施例2:摩尔比为1:4.5的三((甲基/丁基)氨基甲酸酯)三嗪和2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇之间的反应

[0198] 向带有玻璃搅拌器、热电偶、蒸馏桥和Liebig冷凝器的500ml四颈玻璃烧瓶中加入201g(0.27mol)的包含丁基和甲基氨基甲酸酯官能团组合的1,3,5-三嗪(以在丁醇中的50wt%形式存在,可以商品名Cymel®NF2000A商购自allnex)。在100mbar的减压下进行蒸馏,和将温度逐渐从70℃升至150℃,直到玻璃烧瓶中存在的化合物的重量减少至113g,表明丁醇溶剂几乎完全被去除。

[0199] 然后,将烧瓶及其内容物在氮气氛下恢复到大气压并冷却至100℃。然后将147g(1.22mol)的2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇与所述1,3,5-三嗪混合。在大气压和氮气氛下逐渐升高反应混合物的温度,并在120-130℃保持30分钟,以促进由2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇交换所述1,3,5-三嗪上的烷基链。然后在氮气氛下将真空度从350mbar逐渐提高到80mbar,然后逐渐将温度提高到150℃。在搅拌下将反应保持在80mbar和150℃下,直至不再观察到馏出物的冷凝,从而得到150g的最终产物。所有溶剂蒸馏完毕后,将反应温度降至80℃,并逐步加入36g水,从而获得在水中的81wt%加合物。

[0200] 从C NMR来看,实现了约77mol%的烷基化物质的替换(平均每个三嗪分子中有2.3

个2-(2-甲氧基乙氧基)乙基氨基甲酸酯官能团取代)。

[0201] 通过LC-MS证实了相似的取代度(76mol%)。此外,LC-MS可以评估所述三嗪中三(2-(2-甲氧基乙氧基)乙基氨基甲酸酯)的比例为39mol%。

[0202] 实施例3:摩尔比为1:1.5的三((甲基/丁基)氨基甲酸酯)三嗪和2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇之间的反应

[0203] 向带有玻璃搅拌器、热电偶、蒸馏桥和Liebig冷凝器的500ml四颈玻璃烧瓶中加入270g(0.37mol)的包含丁基和甲基氨基甲酸酯官能团组合的1,3,5-三嗪(以在丁醇中的50wt%形式存在,可以商品名Cymel®NF2000A商购自allnex)。在100mbar的减压下进行蒸馏,和将温度逐渐从70℃升至150℃,直到玻璃烧瓶中存在的化合物的重量减少至145.1g,表明丁醇溶剂几乎完全被去除。

[0204] 然后,将烧瓶及其内容物在氮气氛下恢复到大气压并冷却至100℃。然后将66g(0.55mol)的2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇与所述1,3,5-三嗪混合。在大气压和氮气氛下逐渐升高反应混合物的温度,并在120-130℃保持30分钟,以促进由2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇交换所述1,3,5-三嗪上的烷基链。然后在氮气氛下将真空度从350mbar逐渐提高到80mbar,然后逐渐将温度提高到150℃。

[0205] 在搅拌下将反应保持在80mbar和150℃下,直至不再观察到馏出物的冷凝,从而得到180g的最终产物。所有溶剂蒸馏完毕后,将反应温度降至80℃,并逐步加入10g水。为了进一步降低粘度,加入31g的2-丁氧基乙醇溶剂,从而得到在水中的80wt%固体加合物。

[0206] 从C NMR来看,实现了约39mol%的烷基化物质的替换(平均每个三嗪分子中有1.17个2-(2-甲氧基乙氧基)乙基氨基甲酸酯官能团取代)。

[0207] 通过LC-MS证实了相似的取代度(39mol%)。此外,LC-MS可以评估所述三嗪中三(2-(2-甲氧基乙氧基)乙基氨基甲酸酯)的比例为5mol%。

[0208] 实施例1-3的交联剂的化学组成总结于下表1中。

[0209] 表1:实施例1-3的交联剂的化学组成

[0210]

样品	实施例 1		实施例 2		实施例 3	
	LC-MS	C-NMR	LC-MS	C-NMR	LC-MS	C-NMR
总甲基%(mol%)	4.0	3.0	2.5	2.0	7.5	6.8
总丁基%(mol%)	32.0	32.3	21.1	20.8	53.2	54.4
总 2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇%(mol%)	64.0	64.7	76.4	77.2	39.3	38.8
得自 LC-MS 结果的三(2-(2-甲氧基乙氧基)乙基氨基甲酸酯三嗪)	21		39		5	
得自LC-MS结果的残余三((甲基/丁基)氨基甲酸酯)三嗪	7		2		29	

[0211] 实施例4:摩尔比为1:3的三((甲基/丁基)氨基甲酸酯)三嗪和2-丁氧基乙醇之间的反应

[0212] 向配有玻璃搅拌器、热电偶、蒸馏桥和Liebig冷凝器的500ml四颈玻璃烧瓶中加入270g(0.37mol)的包含丁基和甲基氨基甲酸酯官能团组合的1,3,5-三嗪(以在丁醇中的50wt%形式存在,可以商品名Cymel®NF2000A商购自allnex)。在100mbar的减压下进行蒸馏,和将温度逐渐从70℃升至150℃,直到玻璃烧瓶中存在的化合物的重量减少至145.1g,表明丁醇几乎完全被去除。

[0213] 然后,将烧瓶及其内容物在氮气氛下恢复到大气压并冷却至100℃。然后将116g(0.98mol)的2-丁氧基乙醇与所述1,3,5-三嗪混合。在大气压和氮气氛下逐渐升高反应混合物的温度,并在120-130℃下保持30分钟,以促进由2-丁氧基乙醇交换所述1,3,5-三嗪上的烷基链。然后在氮气氛下将真空度从350mbar逐渐提高到80mbar,然后逐渐将温度提高到150℃。在搅拌下将反应保持在80mbar和150℃下,直至不再观察到馏出物的冷凝,从而得到165g的最终产物。所有溶剂蒸馏完毕后,将反应温度降至80℃,并缓慢加入9g水。为了进一步降低粘度,加入40g的2-丁氧基乙醇,从而获得在水和2-丁氧基乙醇中的77wt%加合物。

[0214] 从C NMR来看,实现了约53mol%的烷基化物质的替换(平均每个三嗪分子中有1.59个2-丁氧基乙基氨基甲酸酯官能团取代)。

[0215] 实施例5:在单个蒸馏步骤中摩尔比为1:3的三((甲基/丁基)氨基甲酸酯)三嗪和2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇之间的反应

[0216] 向带有玻璃搅拌器、热电偶、蒸馏桥和Liebig冷凝器的500ml四颈玻璃烧瓶中加入223g(0.30mol)的包含丁基和甲基氨基甲酸酯官能团组合的1,3,5-三嗪(以在丁醇中的50wt%形式存在,可以商品名Cymel®NF2000A商购自allnex)。然后将147g(0.91mol)的2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇与所述1,3,5-三嗪混合。在氮气氛下将反应混合物的温度逐渐升至80℃。然后在氮气氛下将反应混合物缓慢地减压至80mbar,同时将温度从80℃升高至150℃,从而同时进行蒸馏和反应。

[0217] 然后将温度保持在150℃,压力为80mbar,并进行搅拌,直到不再观察到馏出物的冷凝,从而获得189g最终产物。然后将反应温度降至80℃,并逐步加入29g水和41g的2-丁氧基乙醇溶剂,从而获得在水和2-丁氧基乙醇中的73wt%加合物。

[0218] 从C NMR来看,实现了约63mol%的烷基化物质的替换(平均每个三嗪分子中有1.89个2-(2-丁氧基乙氧基)乙基氨基甲酸酯官能团取代)。

[0219] 通过LC-MS证实了相似的取代度(61mol%)。此外,LC-MS可以评估所述三嗪中三(2-(2-丁氧基乙氧基)乙基氨基甲酸酯)的比例为30mol%。

[0220] 实施例6:在单个蒸馏步骤中摩尔比为1:3的三((甲基/丁基)氨基甲酸酯)三嗪和二丙二醇单甲醚之间的反应

[0221] 向带有玻璃搅拌器、热电偶、蒸馏桥和Liebig冷凝器的500ml四颈玻璃烧瓶中加入221g(0.30mol)的包含丁基和甲基氨基甲酸酯官能团组合的1,3,5-三嗪(以在丁醇中的50wt%形式存在,可以商品名Cymel®NF2000A商购自allnex)。然后将132.8g(0.90mol)的二丙二醇单甲醚(可以商品名DOWANOLTM DPM二醇醚商购获得)与所述1,3,5-三嗪混合。在氮气氛下将反应混合物的温度逐渐升至80℃。然后在氮气氛下将反应混合物缓慢地减压至80mbar,同时将温度从80℃升高至150℃,从而同时进行蒸馏和反应。然后将温度保持在150℃,压力为80mbar,并进行搅拌,直到不再观察到馏出物的冷凝,从而获得147g最终产

物。所有溶剂蒸馏完毕后,将反应温度降至80℃并逐步加入9g水。为了进一步降低粘度,逐步加入48.5g的2-丁氧基乙醇,从而获得在水和2-丁氧基乙醇中的72wt%加合物。

[0222] 从C NMR来看,实现了约40mol%的烷基化物质的替换(每个三嗪分子上平均1.21个二丙二醇单甲醚氨基甲酸酯官能团取代)。

[0223] 实施例7:水性组合物

[0224] 由实施例1-6的所有交联剂均可获得水性组合物。此外,本发明的所有交联剂均表现出优异的水分散性。实施例1和2的交联剂根本不需要额外的有机溶剂即可在水中实现良好的混溶性。一定量的有机溶剂有利于实施例3-6的交联剂在水中获得良好的混溶性。

[0225] 实施例8:自交联性能

[0226] 通过在金属板上形成涂层,然后将涂层在140℃下加热30分钟来评估本发明的交联剂和Cymel®NF2000A(作为对照的三嗪)的自交联性能。获得的所有膜都是透明的。自交联研究中未使用任何催化剂。

[0227] 如下评估耐溶剂性(在金属上的甲基乙基酮双向摩擦):将用甲基乙基酮饱和的棉布分别按压在涂覆的表面上并作往返运动;一个双向摩擦等于在涂覆的表面上来回一次。报告的数字是破坏涂层所需的双向摩擦次数。高的耐溶剂性有利于确保良好地保护涂层和基材免受任何家用或工业产品的溢出。

[0228] 从这些研究中可以得出结论:对照的三((甲基/丁基)氨基甲酸酯)三嗪(Cymel®NF2000A)不会自交联,而本发明的交联剂则会自交联。本发明所有实施例中获得的交联剂均表现出优异的自交联性能,表现为它们具有耐受至少75次、至少100次、至少150次或甚至至少200次的甲基乙基酮双向摩擦的能力。与在40次甲基乙基酮双向摩擦之前就失效的Cymel ®NF2000A对照相比,本发明的交联剂的所有其它实施例均显示出更好的自交联性能,具有更高的耐甲基乙基酮双向摩擦性。

[0229] 结果总结于下表2中。

[0230] 表2:自交联性能

[0231]

样品	MEK 双向摩擦(140℃)
实施例 1	200
实施例 2	200
实施例 3	75
实施例 4	175
实施例 5	150
实施例 6	200
Cymel® NF2000A 对照	39

[0232] 实施例9:低VOC制剂中的共交联

[0233] 虽然对照的三((甲基/丁基)氨基甲酸酯)三嗪Cymel®NF2000A具有许多有益特

性,但它却不溶于水。它可用于水稀释性树脂和水性分散体,但这需要先与待交联的树脂共混,然后加入与水相容的有机溶剂。然而,这一工序并不总能获得稳定的水基制剂。此外,所得制剂中的VOC(挥发性有机化合物)含量相对较高。

[0234] 相比之下,本发明的交联剂通常是水性的,或者不需要太多有机溶剂来形成透明且稳定的组合物。对于水性组合物,通常使用少于2wt%的有机溶剂获得。否则,不超过15wt%的有机溶剂足以使其与水相容。

[0235] 由于这些交联剂对涂料制剂中的挥发性有机成分(VOC)贡献不大,因此,与用Cymel® NF2000A和粘结剂制备的制剂相比,用本发明的交联剂和典型的水基粘结剂(特别是水性丙烯酸树脂)制备的制剂的VOC显著降低。

[0236] 通过在金属板上形成涂层,然后将涂层在115-140℃的温度下加热30分钟,对Cymel® NF2000A和本发明的交联剂与水性丙烯酸树脂(可从allnex以商品名Viacryl®6276商购获得)的共交联性能进行评估。获得的所有膜都是透明的。共交联研究中未使用任何催化剂。

[0237] 可以获得低VOC制剂,但值得注意的是,聚合物粘结剂Viacryl®6276含有3.2wt%的有机溶剂,这必然会增加整体VOC值。下表3显示了VOC结果(单位为g/L)以及甲基乙基酮双向摩擦结果。

[0238] 表3:共交联性能和VOC值

[0239]

样品	粘结剂 Viacryl 6276/样品的重量比	T° (MEK 摩擦次数)
实施例 1	79/21	120℃ (200 次摩擦)
实施例 2	79/21	140℃ (200 次摩擦)
实施例 3	79/21	120℃ (200 次摩擦)
实施例 4	79/21	130℃ (175 次摩擦)
实施例 5	76/24	140℃ (200 次摩擦)
实施例 6	77/23	120℃ (200 次摩擦)
Cymel® NF2000A 对照	84/16	120℃ (200 次摩擦)

[0240] 从表3中可以容易地观察到,本发明的交联剂与示例性的水性丙烯酸树脂Viacryl®6276的共交联性能与Cymel®NF2000A对照的共交联性能相当。

[0241] 这些共交联实验已在玻璃和纸板(而非金属板)上重复进行。在这些基材上也获得了良好的甲乙酮双向摩擦性能。