202402742

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202402742 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：112116444 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 05 月 03 日

(51)Int. Cl.： *C07D251/54 (2006.01)* *C08K5/3492 (2006.01)*
C08L101/00 (2006.01) *C09D7/63 (2018.01)*
C09D201/00 (2006.01) *C09D5/02 (2006.01)*
C08J3/24 (2006.01)

(30)優先權：2022/05/25 歐洲專利局 22175292.6

(71)申請人：美商湛新美國股份有限公司 (美國) ALLNEX USA INC. (US)
美國

(72)發明人：馬哈詹 拉利特 MAHAJAN, LALIT (IN)；弗羅利希 格爾德 FROEHLICH, GERD (DE)；佛洛德 勞倫斯 FLOOD, LAWRENCE (US)；加里皮 金佰利 GARIEPY, KIMBERLY (US)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

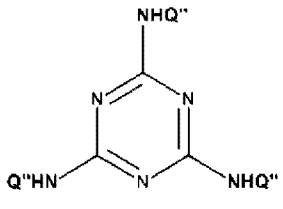
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 47 頁

(54)名稱

三胺甲酸酯交聯劑

(57)摘要

一種交聯劑，其可藉由使一或多種通式(II)之化合物：

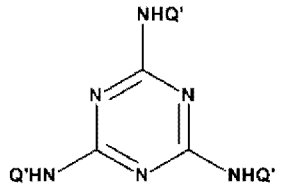


(II)

與一或多種通式(III)之化合物反應而獲得：

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

其中該交聯劑包含通式(I)之化合物的混合物：



(I)

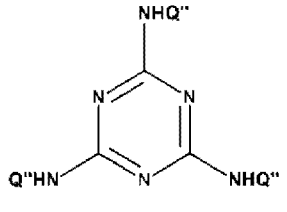
其中 Q’ 係式 COO-[X-] $_i$R ^{1} 之基團；

其中對在該混合物內的 Q’ 係 35 莫耳%或更高來說，每個 i 係各自獨立地選自於在 1 至 50 間的整數；及對在該混合物內的剩餘 Q’ 來說，i 係等於 0；

其中每個 X 係各自獨立地選自於由下列所組成之群組：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-及 CHPh-CH_2-O，其中 Ph 係苯基及 Vin 係乙烯基；及

其中每個 R^1 係各自獨立地選自於由 C_1-C_{30} 烴基所組成之群組。

A crosslinker obtainable by reacting one or more compounds of general formula (II)

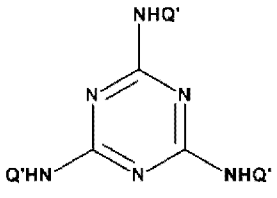


(II)

with one or more compounds of general formula (III)

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

wherein the crosslinker comprises a mixture of compounds of general formula (I)



(I)

wherein Q' is a radical of formula COO-[X -]$_i$$R^1$,

wherein each i is independently selected from integers between 1 and 50 for 35 mol% or higher of Q' within the mixture, and i is equal to 0 for the remaining Q' within the mixture,

wherein each X is independently selected from the group consisting of 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-, and CHPh-CH_2-O, in which Ph is phenyl and Vin is vinyl, and

wherein each $R^1$is independently selected from the group consisting of C_1-C_{30}hydrocarbyls.

【發明摘要】

【中文發明名稱】

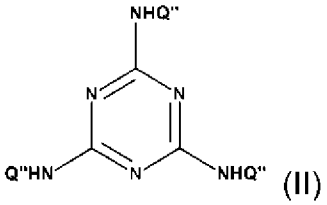
三哄胺甲酸酯交聯劑

【英文發明名稱】

TRIAZINE CARBAMATE CROSSLINKER

【中文】

一種交聯劑，其可藉由使一或多種通式(II)之化合物：

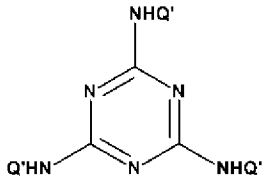


(II)

與一或多種通式(III)之化合物反應而獲得：

$$HO\text{-}[X\text{-}]_iR^1 \qquad (III)$$

其中該交聯劑包含通式(I)之化合物的混合物：



(I)

其中 Q’係式 $COO\text{-}[X\text{-}]_iR^1$ 之基團；

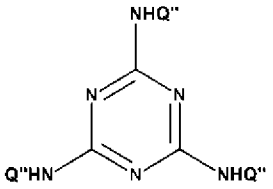
其中對在該混合物內的 Q’係 35 莫耳%或更高來說，每個 i 係各自獨立地選自於在 1 至 50 間的整數；及對在該混合物內的剩餘 Q’來說，i 係等於 0；

其中每個 X 係各自獨立地選自於由下列所組成之群組：$CH_2\text{-}CH_2\text{-}O$、$CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}O$、$CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}$、$CH_2\text{-}C(CH_3)_2\text{-}O\text{-}$、$CH_2\text{-}CHVin\text{-}O$、$CHVin\text{-}CH_2\text{-}O$、$CH_2\text{-}CHPh\text{-}O\text{-}$及 $CHPh\text{-}CH_2\text{-}O$，其中 Ph 係苯基及 Vin 係乙烯基；及

其中每個 R^1 係各自獨立地選自於由 C_1-C_{30} 烴基所組成之群組。

【英文】

A crosslinker obtainable by reacting one or more compounds of general formula (II)

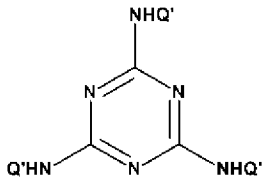


(II)

with one or more compounds of general formula (III)

$$HO\text{-}[X\text{-}]_iR^1 \qquad (III),$$

wherein the crosslinker comprises a mixture of compounds of general formula (I)



(I)

wherein Q' is a radical of formula $COO\text{-}[X\text{-}]_iR^1$,

wherein each i is independently selected from integers between 1 and 50 for 35 mol% or higher of Q' within the mixture, and i is equal to 0 for the remaining Q' within the mixture,

wherein each X is independently selected from the group consisting of 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-, and CHPh-CH_2-O, in which Ph is phenyl and Vin is vinyl, and

wherein each R^1 is independently selected from the group consisting of C_1-C_{30} hydrocarbyls.

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

三哄胺甲酸酯交聯劑

【英文發明名稱】

TRIAZINE CARBAMATE CROSSLINKER

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種三哄胺甲酸酯交聯劑，特別是用於塗布組成物用途，及更特別是，用於水性調配物用途以形成一塗層。

【先前技術】

【0002】參(烷氧基羰基胺基)三哄係一種可商業購得的交聯劑。它們在其化學結構中典型包含多種胺甲酸烷酯官能性之組合。它們典型係於有機溶劑諸如正丁醇中供應，因為它們不溶於水。因此，其難以使用在水性塗料調配物中。此等化合物之令人感興趣的特徵為它們在固化時不包括或不排放出甲醛。因此，其對人類的毒性較低。它們亦特別不合適於自交聯反應，即，它們在不具其它反應性化合物下不會形成膜。當使用來交聯反應性化合物諸如含羥基及環氧基聚合物時，它們提供一具有適宜的硬度及彈性平衡之高度耐用、耐酸性膜。此膜典型在汽車表面塗層、外罐清漆及線圈塗層中找到應用。參(烷氧基羰基胺基)三哄可單獨使用在塗布或油墨調配物中作為交聯劑，或其可以較低程度與其它交聯劑諸如胺基樹脂或異氰酸酯組合著使用，來獲得平衡的性質。

【0003】除了參(烷氧基羰基胺基)三哄外，可獲得少數其它可獲得之提供胺甲酸酯官能性的無甲醛交聯劑。此代用品的實施例有異氰酸酯及封閉型異氰酸酯(blocked isocyanate)。這些可提供有利的性質，但是其產生危險的封端劑(blocking agents)及游離異氰酸酯。

【發明內容】

【0004】因此，本發明的目標係提供一種克服上述某些缺點之至少部分的胺甲酸酯交聯劑。

【0005】更特別的是，本發明的目標係提供一種能夠具有高交聯密度且與低環境或毒性問題相關之穩定的水相容的胺甲酸酯交聯劑。

【0006】該第一態樣的交聯劑、該第二態樣的混合物及該第三態樣的化合物可具有下列優點之一或多個：

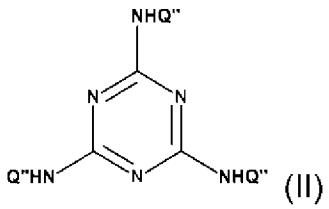
- 它們可自交聯。此意謂著它們可能夠與自身反應而形成一交聯產物(典型為膜)。因此，除了該交聯劑、混合物或化合物其自身外，並不需要進一步反應性化合物來獲得交聯產物。因此，典型可僅於低量的進一步反應性化合物存在下或甚至在缺乏其下獲得膜。
- 它們可無甲醛。此意謂著它們不需要包括甲醛及它們典型不包括甲醛。且，它們在固化時不排放出甲醛。因此，其對人類的毒性低。
- 它們特別非常適合於形成低 VOC(揮發性有機化合物)調配物，因為它們趨向於可分散在水中。
- 它們可允許形成具有高交聯密度的塗層。

- 它們可與水性丙烯酸系、聚酯及環氧黏合劑相容。

【0007】該第四態樣的水性分散液可具有下列優點之一或多個：

- 其可穩定。
- 其 VOC 可非常低。
- 其可允許在包括金屬、玻璃及紙的多種基材上形成具有有利的耐溶劑性之塗層。

【0008】在第一態樣中，本發明係關於一種交聯劑，其可藉由使一或多種通式(II)之化合物：



(II)

與一或多種通式(III)之化合物反應而獲得：

$$HO\text{-}[X\text{-}]_iR^1 \qquad (III)$$

其中每個 Q"係式 $COOR^2$ 之基團；

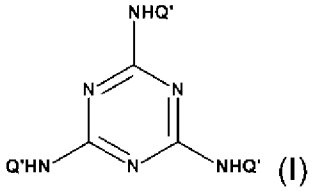
其中每個 R^2 係各自獨立地選自於由 C_1-C_{30} 烴基所組成之群組；

其中每個 X 係各自獨立地選自於由下列所組成之群組：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-及 CHPh-CH_2-O，其中 Ph 係苯基及 Vin 係乙烯基；

其中每個 i 係各自獨立地選自於在 1 至 50 間的整數；

其中每個 R^1 係各自獨立地選自於由 C_1-C_{30} 烴基所組成之群組；

其中該交聯劑包含通式(I)之化合物的混合物：



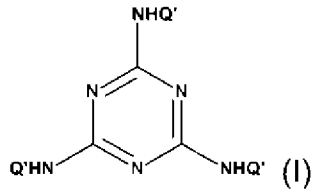
其中 Q’係式 $COO-[X-]_iR^1$ 之基團；

其中對在該混合物內的 Q’係 35 莫耳%或更高來說，每個 i 係各自獨立地選自於在 1 至 50 間的整數；及對在該混合物內的剩餘 Q’來說，i 係等於 0；

其中每個 X 係各自獨立地選自於由下列所組成之群組：CH_2-CH_2-O、$CH_2-CH(CH_3)-O$、$CH(CH_3)-CH_2-O-$、$CH_2-C(CH_3)_2-O-$、$CH_2-CHVin-O$、$CHVin-CH_2-O$、$CH_2-CHPh-O-$及 $CHPh-CH_2-O$，其中 Ph 係苯基及 Vin 係乙烯基；及

其中每個 R^1 係各自獨立地選自於由 C_1-C_{30} 烴基所組成之群組。

【0009】在第二態樣中，本發明係關於一種通式(I)之化合物的混合物：



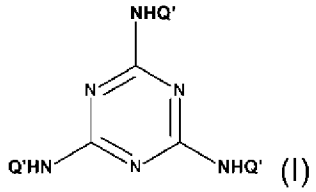
其中 Q’係式 $COO-[X-]_iR^1$ 之基團；

其中對在該混合物內的 Q’係 35 莫耳%或更高來說，每個 i 係各自獨立地選自於在 1 至 50 間的整數；及對在該混合物內的剩餘 Q’來說，i 係等於 0；

其中每個 X 係各自獨立地選自於由下列所組成之群組：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-及 CHPh-CH_2-O，其中 Ph 係苯基及 Vin 係乙烯基；及

其中每個 R^1 係各自獨立地選自於由 C_1-C_{30} 烴基所組成之群組。

【0010】在第三態樣中，本發明係關於一種選自於由下列化合物所組成之清單的通式(I)之化合物：

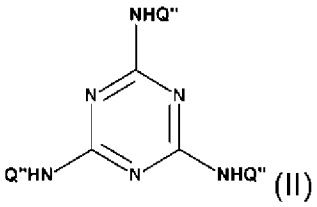


(I)

a)其中該等 Q'基團之一個係式 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 的基團，及其中該等 Q'基團之二個係式 COO-[CH_2-CH_2-O-]$_2CH_3$ 的基團；b)其中該等 Q'基團之一個係式 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 的基團，及其中該等 Q'基團之二個係式 COO-[CH_2-CH_2-O-]$_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ 的基團；c)其中該等 Q'基團之一個係式 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 的基團，及其中該等 Q'基團之二個係式 COO-[CH_2-CH(CH_3)-O-]$_2CH_3$ 的基團；d)其中該等 Q'基團之一個係式 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 的基團，及其中該等 Q'基團之二個係式 $COOCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$ 的基團；及 e)其中該等 Q'基團之一個係式 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 的基團，及其中該等 Q'基團之二個係式 COO-[CH_2-CH_2-O-]$_2CH_2CH_3$ 的基團。

【0011】在第四態樣中，本發明係關於一種水性(塗層)組成物，其包含根據該第一態樣之任何具體實例的交聯劑之一、根據該第二態樣的任何具體實例之混合物、或根據該第三態樣之任何具體實例的化合物。

【0012】在第五態樣中，本發明係關於一種用以形成根據第一態樣的交聯劑、根據第二態樣的混合物、或根據第三態樣的化合物之方法，其步驟包括在不具觸媒下，使一或多種通式(II)之化合物：



(II)

與一或多種通式(III)之化合物反應：

$$HO\text{-}[X\text{-}]_iR^1 \qquad (III)$$

其中 Q”係式 $COOR^2$ 的基團；

其中每個 R^2 係各自獨立地選自於由 C_1-C_{30} 烴基所組成之群組；

其中每個 X 係各自獨立地選自於由下列所組成之群組：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-及 CHPh-CH_2-O，其中 Ph 係苯基及 Vin 係乙烯基；

其中每個 i 係各自獨立地選自於在 1 至 50 間的整數；及

其中每個 R^1 係各自獨立地選自於由 C_1-C_{30} 烴基所組成之群組。

【0013】在第六態樣中，本發明係關於一種用以形成一塗層的方法，其包含使根據該第一態樣之任何具體實例的交聯劑、根據該第二態樣的任何具體實例之混合物、或根據該第三態樣之任何具體實例的化合物與其自身反應，其附帶條件為該反應係於除了包含 1,3,5-三吡胺甲酸酯部分的化合物外，相關於通式(I)之化合物的量，至多30重量%之能與通式(I)的化合物進行縮合之進一步化合物存在下進行。

【0014】在第七態樣中，本發明係關於一種塗層，其包含根據該第一態樣之任何具體實例的交聯的交聯劑、根據該第二態樣的任何具體實例之交聯的混合物、或根據該第三態樣之任何具體實例的交聯的化合物，其附帶條件為除了包含 1,3,5-三吡胺甲酸酯部分的化合物外，並無進一步化合物係與通式(I)之化合物進行縮合；或除了包含 1,3,5-三吡胺甲酸酯部分的化合物外，相關於通式(I)之化合物的量，有至多30重量%的進一步化合物係與通式(I)之化合物進行縮合。

【0015】在第八態樣中，本發明係關於一種使根據該第一態樣之任何具體實例的交聯劑、根據該第二態樣的任何具體實例之混合物、或根據該第三態樣之任何具體實例的化合物與進一步化合物進行共交聯的方法，其中該方法包含在溫度 100 至 150℃下加熱該混合物及該進一步化合物之步驟。

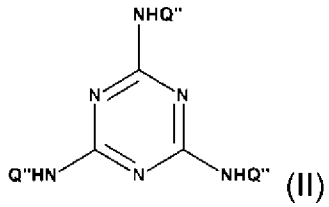
【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0016】如於本文中所使用及除非其它方面另有提供，否則用語「水性組成物」意欲標明出水基溶液、水基分散液及水基乳液。如典型在技術領域中已知曉，用語「水基溶液」意欲指為化合物，及典型為寡聚物及/或聚合物粒子在連續相中與水性介質混合。用語「水基分散液」意欲指為混合物，其中該等化合物係以不溶粒子分散在該水性介質中。用語「水基乳液」意欲指為混合物，其中該等化合物係遍及該水性介質懸浮如液體小滴。

【0017】在第一態樣中，本發明係關於一種交聯劑，其可藉由使一或多種通式(II)之化合物：



(II)

與一或多種通式(III)之化合物反應而獲得：

$$HO\text{-}[X\text{-}]_iR^1 \qquad (III)$$

其中每個 Q”係式 $COOR^2$ 的基團；

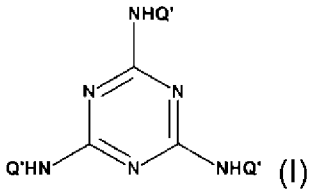
其中每個 R^2 係各自獨立地選自於由 C_1-C_{30} 烴基所組成之群組；

其中每個 X 係各自獨立地選自於由下列所組成之群組：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-及 CHPh-CH_2-O，其中 Ph 係苯基及 Vin 係乙烯基；

其中每個 i 係各自獨立地選自於在 1 至 50 間的整數；

其中每個 R^1 係各自獨立地選自於由 C_1-C_{30} 烴基所組成之群組；

其中該交聯劑包含通式(I)之化合物的混合物：



(I)

其中 Q'係式 $COO-[X-]_iR^1$ 之基團；

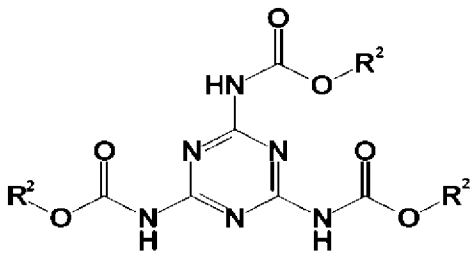
其中對在該混合物內的 Q'係 35 莫耳%或更高來說，每個 i 係各自獨立地選自於在 1 至 50 間的整數；及對在該混合物內的剩餘 Q'來說，i 係等於 0；

其中每個 X 係各自獨立地選自於由下列所組成之群組：CH_2-CH_2-O、$CH_2-CH(CH_3)-O$、$CH(CH_3)-CH_2-O-$、$CH_2-C(CH_3)_2-O-$、$CH_2-CHVin-O$、$CHVin-CH_2-O$、$CH_2-CHPh-O-$及 $CHPh-CH_2-O$，其中 Ph 係苯基及 Vin 係乙烯基；及

其中每個 R^1 係各自獨立地選自於由 C_1-C_{30} 烴基所組成之群組。

【0018】根據本發明的交聯劑可藉由反式胺甲醯化反應而獲得，其中式 $[X-]_iR^1$ 之基團來自置換在式(II)中的烴基鏈 R^2 以提供式(I)。於本文中使用的化合物(II)可係純化合物或落入通式(II)的化合物之混合物。通式(II)之化合物最容易以落入通式(II)的化合物之混合物獲得，及此等化合物之混合物係一種可接受的用於製備根據本發明之交聯劑、混合物或化合物的起始材料。

【0019】式(II)亦可以其支用形式(expended form)描出：



(II)

通式(II)之化合物稱為參(烷氧基羰基胺基)三吡(有時亦指為 TACT)。

【0020】R^2係各自獨立地選自於由 C_1-C_{30}烴基所組成之群組，較佳為由 C_1-C_{15}烴基所組成之群組，更佳為由 C_1-C_{12} 烴基所組成之群組，而更佳為由 C_1-C_8 烴基所組成之群組，仍然更佳為由 C_1-C_6 烴基所組成之群組，而仍然更佳為由 C_1-C_4 烴基所組成之群組，而仍然更佳為由 C_1及 C_4(例如，正丁基)烴基所組成之群組。對 R^2來說，線性烴基鏈係較佳。根據第一態樣之自 R^2係相當短的烴基鏈之化合物(II)所獲得的交聯劑之優點為它們預計係比根據第一態樣之自 R^2係相當長的烴基鏈之化合物(II)所獲得的交聯劑更具水相容性。然而，甚至對該較長的 R^2鏈來說，將相關於該起始材料來改良水相容性。

【0021】該一或多種通式(II)之化合物的實施例係通式(II)之化合物的混合物，其包含全部基團 R^2皆係甲基的化合物、全部基團 R^2皆係正丁基的化合物、及某些基團 R^2係甲基及其它基團 R^2係正丁基的化合物。此混合物的特別實施例有可自 allnex USA, Inc.商業購得的 CYMEL® NF 2000。

【0022】已經觀察到存在於該化合物(I)中的基團$[X-]_iR^1$之精確本質可在所定義的範圍內改變，同時保持其有利的性質。因此，可接受的是使用多於一種不同的化合物(III)來製備該化合物(I)。但是，較簡單為使用單一化合物(I)。

【0023】該多個可能的X共享親水性本質及長度。

【0024】在具體實例中，每個X可各自獨立地選自於由$-CH_2-CH_2-O$及$-CH_2-CH(CH_3)-O$所組成之群組。

【0025】對該一或多種通式(III)之化合物及對包含在該交聯劑(I)中的化合物之混合物來說，X的本質及在混合物的情況中其比例典型係相同。

【0026】就i不為零來說，對該一或多種通式(III)之化合物及對包含在該交聯劑中的化合物(I)之混合物來說，i及在混合物的情況中其比例典型係相同。

【0027】在具體實例中，每個不為零的i可各自獨立地選自於在1至50間的整數，較佳為在1至30間，更佳為在1至15間，而更佳為在1至10間，甚至更佳為在1至5間，而甚至更佳為在2至3間，及最佳為每個不為零的i係2。

【0028】就i不為零來說，對該一或多種通式(III)之化合物及對包含在該交聯劑中的化合物(I)之混合物來說，R^1的本質及在混合物的情況中其比例典型係相同。

【0029】就i等於零來說，對該一或多種通式(III)之化合物及對包含在該交聯劑中的化合物(II)之混合物來說，R^1的本質及在混合物的情況中其比例典型係與R^2的本質及其比例相同。

【0030】R^1係各自獨立地選自於由C_1-C_{30}烴基所組成之群組。在具體實例中，R^1可係線性或分支、包含或不包含環狀部分的烷基；芳基、烷基芳基、或芳基烷基。線性烷基係較佳。

【0031】在具體實例中，R^1可各自獨立地選自於由下列所組成之群組：C_1-C_{20}烴基、較佳為C_1-C_{10}烴基、更佳為C_1-C_6烴基及最佳為C_1-C_4烴基。考慮到較好的水相容性，較短的烴基係較佳。

【0032】該一或多種通式(III)之化合物的實施例有2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇、2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇、二丙二醇單甲基醚及2-丁氧基乙醇。

【0033】典型來說，本發明的交聯劑係無甲醛。

【0034】典型來說，包含在該交聯劑中的化合物之混合物亦無甲醛。

【0035】根據第一態樣的交聯劑及包含在其中的化合物之混合物包括可藉由使一或多種通式(II)之化合物與一或多種通式(III)之化合物反應所獲得的化合物，但是亦可包括可於該反應結束時餘留在該反應介質中之未反應的起始材料(例如，通式(I)之化合物，其中每個Q'具有i等於零)。在具體實例中，該交聯劑的化合物之至少70莫耳%，較佳為至少80莫耳%，更佳為至少90莫耳%，甚至更佳為至少95莫耳%及更佳為實質上全部可係根據通式(I)。該交聯劑可在液體介質中，即，其可與溶劑接觸。例如，其可懸浮、分散或溶解在溶劑中。該溶劑較佳為包含水，及在該情況中，該交聯劑係包含在水性分散液中。此係該第四態樣的標。

【0036】在具體實例中，該通式(I)之化合物的混合物之至少 70 莫耳%，較佳為至少 80 莫耳%，更佳為至少 90 莫耳%，更佳為至少 95 莫耳%，而更佳為至少 99 莫耳%及最佳為實質上全部化合物可具有至少一個 Q'基團具有 i 不為 0。換句話說，在這些具體實例中，該通式(I)之化合物的混合物之至多 30 莫耳%，較佳為至多 20 莫耳%，更佳為至多 10 莫耳%，更佳為至多 5 莫耳%，而更佳為至多 1 莫耳%及最佳為實質上無化合物具有其全部 Q'基團皆等於零。這些具有其全部 Q'基團皆等於零的通式(I)之化合物典型係未反應的通式(II)之化合物。

【0037】在具體實例中，每個 X 可各自獨立地選自於由 $-CH_2-CH_2-O$ 及 $-CH_2-CH(CH_3)-O$ 所組成之群組。

【0038】在具體實例中，對在該混合物內的 Q'係 35 莫耳%或更高來說，每個 i 可各自獨立地選自於在 1 至 50 間的整數，較佳為在 1 至 30 間，更佳為在 1 至 15 間，而更佳為在 1 至 10 間，甚至更佳為在 1 至 5 間，而甚至更佳為在 2 至 3 間；及對在該混合物內的剩餘 Q'來說，i 等於 0。

【0039】在較佳具體實例中，對在該混合物內的 Q'之 50 至 80 莫耳%來說，每個 i 可各自獨立地選自於在 1 至 50 間的整數，較佳為在 1 至 30 間，更佳為在 1 至 15 間，而更佳為在 1 至 10 間，甚至更佳為在 1 至 5 間，而甚至更佳為在 2 至 3 間；及對在該混合物內的剩餘 Q'來說，i 等於 0。

【0040】在更佳的具體實例中，對在該混合物內的Q’之57至77莫耳%來說，每個i可各自獨立地選自於在1至50間的整數，較佳為在1至30間，更佳為在1至15間，而更佳為在1至10間，甚至更佳為在1至5間，而甚至更佳為在2至3間；及對在該混合物內的剩餘Q’來說，i等於0。

【0041】在甚至更佳的具體實例中，對在該混合物內的Q’之59至77莫耳%來說，每個i可各自獨立地選自於在1至50間的整數，較佳為在1至30間，更佳為在1至15間，而更佳為在1至10間，甚至更佳為在1至5間，而甚至更佳為在2至3間；及對在該混合物內的剩餘Q’來說，i等於0。

【0042】在又更佳的具體實例中，對在該混合物內的Q’之59至77莫耳%來說，i可等於1或2；及對在該混合物內的剩餘Q’來說，i等於0。

【0043】在最佳的具體實例中，對在該混合物內的Q’之59至77莫耳%來說，i可等於2；及對在該混合物內的剩餘Q’來說，i等於0。

【0044】在具體實例中，對其全部三個Q’基團來說，於該混合物中的式(I)之化合物的至少5莫耳%，較佳為至少10莫耳%，更佳為至少15莫耳%，而更佳為至少20莫耳%具有i不為0，例如，選自於在1至50間的整數。

【0045】在具體實例中，對其全部三個Q’基團來說，於該混合物中的式(I)之化合物的5莫耳%至40莫耳%，

較佳為10至32莫耳%，更佳為16至26莫耳%，而更佳為19至23莫耳%及最佳為20至22莫耳%具有i不為0，例如，選自於在1至50間的整數。

【0046】在具體實例中，對其全部三個Q'基團來說，於該混合物中的式(I)之化合物的5莫耳%至40莫耳%，較佳為10至32莫耳%，更佳為16至26莫耳%，而更佳為19至23莫耳%及最佳為20至22莫耳%具有i選自於在1至30間的整數。

【0047】在具體實例中，對其全部三個Q'基團來說，於該混合物中的式(I)之化合物的5莫耳%至40莫耳%，較佳為10至32莫耳%，更佳為16至26莫耳%，而更佳為19至23莫耳%及最佳為20至22莫耳%具有i選自於在1至15間的整數。

【0048】在具體實例中，對其全部三個Q'基團來說，於該混合物中的式(I)之化合物的5莫耳%至40莫耳%，較佳為10至32莫耳%，更佳為16至26莫耳%，而更佳為19至23莫耳%，及最佳為20至22莫耳%具有i選自於在1至10間的整數。

【0049】在具體實例中，對其全部三個Q'基團來說，於該混合物中的式(I)之化合物的5莫耳%至40莫耳%，較佳為10至32莫耳%，更佳為16至26莫耳%，而更佳為19至23莫耳%，及最佳為20至22莫耳%具有i選自於在1至5間的整數。

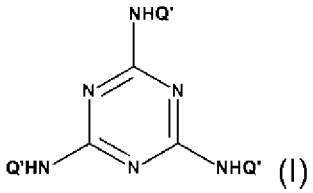
【0050】在具體實例中，對其全部三個Q'基團來說，於該混合物中的式(I)之化合物的5莫耳%至40莫耳%，

較佳為 10 至 32 莫耳%，更佳為 16 至 26 莫耳%，而更佳為 19 至 23 莫耳%及最佳為 20 至 22 莫耳%具有 i 選自於在 2 至 3 間的整數。

【0051】在具體實例中，對其全部三個 Q'基團來說，於該混合物中的式(I)之化合物的 5 莫耳%至 40 莫耳%，較佳為 10 至 32 莫耳%，更佳為 16 至 26 莫耳%，而更佳為 19 至 23 莫耳%及最佳為 20 至 22 莫耳%具有 i 等於 2。

【0052】該第一態樣的任何特徵可係如在該第五態樣中般對應地描述。

【0053】在第二態樣中，本發明係關於一種通式(I)之化合物的混合物：



(I)

其中 Q'係式 $COO-[X-]_iR^1$ 之基團；

其中對在該混合物內的 Q'係 35 莫耳%或更高來說，每個 i 係各自獨立地選自於在 1 至 50 間的整數；及對在該混合物內的剩餘 Q'來說，i 係等於 0；

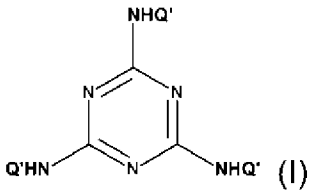
其中每個 X 係各自獨立地選自於由下列所組成之群組：CH_2-CH_2-O、$CH_2-CH(CH_3)-O$、$CH(CH_3)-CH_2-O-$、$CH_2-C(CH_3)_2-O-$、$CH_2-CHVin-O$、$CHVin-CH_2-O$、$CH_2-CHPh-O-$及 $CHPh-CH_2-O$，其中 Ph 係苯基及 Vin 係乙烯基；及

其中每個 R^1 係各自獨立地選自於由 C_1-C_{30} 烴基所組成之群組。

【0054】在具體實例中，該第二態樣的混合物之組成物可與該第一態樣的交聯劑之組成物相同。

【0055】該第二態樣的任何特徵可係如在該第一態樣中般對應地描述。

【0056】在第三態樣中，本發明係關於一種選自於由下列化合物所組成之清單的通式(I)之化合物：

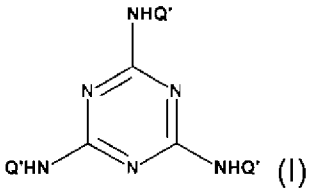


(I)

a)其中該等 Q'基團之一個係式 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 的基團，及其中該等 Q'基團之二個係式 $COO\text{-}[CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}]_2CH_3$ 的基團；b)其中該等 Q'基團之一個係式 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 的基團，及其中該等 Q'基團之二個係式 $COO\text{-}[CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}]_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ 的基團；c)其中該等 Q'基團之一個係式 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 的基團，及其中該等 Q'基團之二個係式 $COO\text{-}[CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}O\text{-}]_2CH_3$ 的基團；d)其中該等 Q'基團之一個係式 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 的基團，及其中該等 Q'基團之二個係式 $COOCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$ 的基團；及 e)其中該等 Q'基團之一個係式 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 的基團，及其中該等 Q'基團之二個係式 $COO\text{-}[CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}]_2CH_2CH_3$ 的基團。

【0057】在某些具體實例中，這些化合物係存在於該第一態樣的交聯劑中或存在於該第二態樣的混合物中的各別化合物之實施例。

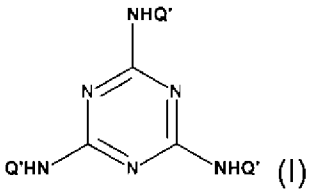
【0058】在第一較佳具體實例中，本發明係關於一種通式(I)之化合物：



(I)

其中該等 Q'基團之一個係式 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 的基團，及其中該等 Q'基團之二個係式 $COO\text{-}[CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}]_2CH_3$ 的基團。

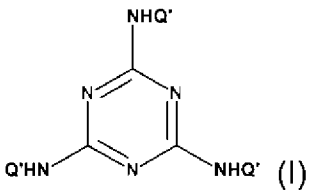
【0059】在第二較佳具體實例中，本發明係關於一種通式(I)之化合物：



(I)

其中該等 Q'基團之一個係式 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 的基團，及其中該等 Q'基團之二個係式 $COO\text{-}[CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}]_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ 的基團。

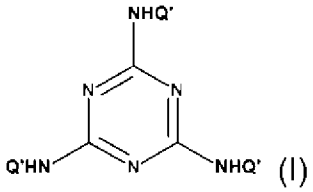
【0060】在第三較佳具體實例中，本發明係關於一種通式(I)之化合物：



(I)

其中該等Q'基團之一個係式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基團，及其中該等Q'基團之二個係式$COO-[CH_2-CH(CH_3)-O-]_2CH_3$的基團。

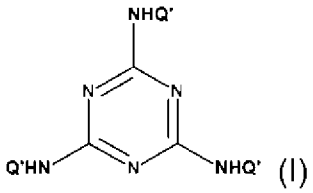
【0061】在第四較佳具體實例中，本發明係關於一種通式(I)之化合物：



(I)

其中該等Q'基團之一個係式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基團，及其中該等Q'基團之二個係式$COOCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$的基團。

【0062】在第五較佳具體實例中，本發明係關於一種通式(I)之化合物：



(I)

其中該等Q'基團之一個係式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基團，及其中該等Q'基團之二個係式$COO-[CH_2-CH_2-O-]_2CH_2CH_3$的基團。

【0063】在第四態樣中，本發明係關於一種水性(塗布)組成物，其包含根據該第一態樣之任何具體實例的交聯劑、根據該第二態樣的任何具體實例之混合物、或根據該第三態樣之任何具體實例的化合物。

【0064】在具體實例中，該水性組成物可包含 5 至 50 重量%的水，較佳為 10 至 25 重量%的水。

【0065】較佳的是，該水性組成物不包含任何有機溶劑。在具體實例中，該水性組成物可包含 0 至 10 重量%之水可溶混的有機溶劑，較佳為 0 至 4 重量%。這些低量有機溶劑使得該水性組成物仍然具備作為低 VOC 水性組成物的資格。

【0066】較佳的是，該水的量與該水可溶混的有機溶劑之量的總和不超過 50 重量%。

【0067】在具體實例中，該水性組成物可包含 5 至 50 重量%的水及 0 至 50 重量%，較佳為 0 至 10 重量%，更佳為 0 至 4 重量%之水可溶混的有機溶劑，其中該水的量與該水可溶混的有機溶劑之量的總和不超過 50 重量%。

【0068】較佳的是，該水性組成物可包含 10 至 25 重量%的水及 0 至 10 重量%，較佳為 0 至 4 重量%之水可溶混的有機溶劑。

【0069】當存在時，任何水可溶混的有機溶劑皆合適。較佳的是，該有機溶劑可包含具有下列通式的化合物：

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

其中 R^3 係各自獨立地選自於由 C_1-C_{30} 烴基所組成之群組，及較佳為等於 R^1。

【0070】其中 X'係各自獨立地選自於由下列所組成之群組：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-及CHPh-CH_2-O，其中Ph係苯基及Vin係乙烯基，且較佳為等於X。

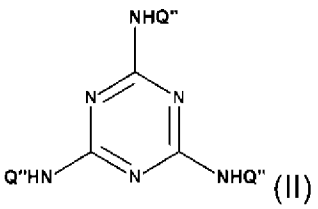
【0071】其中j係各自獨立地選自於在1至50間的整數，且較佳為等於i。

【0072】在具體實例中，該水性分散液可包含50至95重量%之根據該第一態樣之任何具體實例的交聯劑、根據該第二態樣的任何具體實例之混合物、或根據該第三態樣之任何具體實例的化合物。

【0073】在具體實例中，該a)水、該b)選擇性水可溶混的有機溶劑、及該c)根據該第一態樣之任何具體實例的交聯劑、根據該第二態樣的任何具體實例之混合物、或根據該第三態樣之任何具體實例的化合物之總和，總計為該水分散液的至少90重量%，較佳為至少95重量%，更佳為至少99重量%，最佳為實質上全部。

【0074】該第四態樣的任何特徵可係如在第一態樣、第二態樣、或第三態樣中般對應地描述。

【0075】在第五態樣中，本發明係關於一種用以形成根據第一態樣的交聯劑、根據第二態樣的混合物、或根據第三態樣的化合物之方法，其步驟包括在不具觸媒下，使一或多種通式(II)之化合物：



(II)

與一或多種通式(III)之化合物反應：

$$HO\text{-}[X\text{-}]_iR^1 \qquad (III)$$

其中 Q"係式 $COOR^2$ 的基團；

其中每個 R^2 係各自獨立地選自於由 C_1-C_{30} 烴基所組成之群組；

其中每個 X 係各自獨立地選自於由下列所組成之群組：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-及 CHPh-CH_2-O，其中 Ph 係苯基及 Vin 係乙烯基；

其中每個 i 係各自獨立地選自於在 1 至 50 間的整數；及

其中每個 R^1 係各自獨立地選自於由 C_1-C_{30} 烴基所組成之群組。

【0076】若所獲得(例如，購買)的該一或多種通式(II)之化合物係溶解在有機溶劑中時，可有益地在加入該一或多種通式(III)之化合物前，根據已由熟悉此技藝之人士熟知的技術移除至少 90 重量%，較佳為 95 重量%或更多之此溶劑。

【0077】若(III)具有沸點 140℃或較低時，進行此預備性溶劑移除步驟特別有益。

【0078】在具體實例中，該通式(II)之化合物對該通式(III)之化合物的莫耳比例可係 1：4.5 至 1：1.5。較佳的是，此比例可係 1：4 至 1：2，更佳為，此比例可係 1：3.5 至 1：2.5。最佳的是，此比例係 1：3。此等比例

係有利，因為它們提供最好的自交聯性能及通常在共交聯後提供非常好的耐水及耐溶劑性質。

【0079】根據已由熟悉此技藝之人士熟知的技術，在(II)與(III)間之反應較佳為在惰性環境下進行，例如，在氮氣中。該反應溫度典型包含在 60 至 180℃之範圍內，然而該反應壓力典型包含在 50 至 500 毫巴之範圍內。

【0080】根據第五態樣的方法不需要觸媒。本案發明人甚至已注意到當未使用觸媒時令人驚訝地獲得較好的結果。

【0081】在該反應結束時，可加入水以形成水性組成物，特別是水性分散液。水較佳為逐漸加入。較佳的是，加入水直到在該水性組成物中的固體含量達到 75 至 95 重量%。

【0082】除了水之外，亦可加入水可溶混的有機溶劑以達到在 40-94 重量%之範圍內的最後固體含量。合適的水可溶混的有機溶劑之實施例有乙二醇單丁基醚。加入此溶劑可幫助降低該分散液的黏度。

【0083】該第五態樣的任何特徵可係如在該第一、第二、或第三態樣中般對應地描述。

【0084】在第六態樣中，本發明係關於一種用以形成一塗層的方法，其包含使根據該第一態樣之任何具體實例的交聯劑、根據該第二態樣的任何具體實例之混合物、或根據該第三態樣之任何具體實例的化合物與其自身反應，其附帶條件為除了包含 1,3,5-三咔胺甲酸酯部

分的化合物外，相關於該通式(I)之化合物的量，該反應係於至多 30 重量%，至多 25 重量%，至多 20 重量%，至多 15 重量%，至多 10 重量%，至多 5 重量%，至多 3 重量%或甚至至多 1 重量%之能與通式(I)之化合物進行縮合的進一步化合物存在下進行。此意謂著若在該反應介質中有 100 克的通式(I)之化合物時，除了包含 1,3,5-三吡胺甲酸酯部分的化合物外，可於該反應介質中存在有不超過 30 克，不超過 25 克，不超過 20 克，不超過 15 克，不超過 10 克，不超過 5 克或甚至不超過 1 克之能與通式(I)之化合物進行縮合的化合物。

【0085】典型地，在第六態樣中，本發明係關於一種用以形成塗層的方法，其包含使根據該第一態樣之任何具體實例的交聯劑、根據該第二態樣的任何具體實例之混合物、或根據該第三態樣之任何具體實例的化合物與其自身反應，其附帶條件為相關於該通式(I)之化合物的量，該反應係於至多 30 重量%，至多 25 重量%，至多 20 重量%，至多 15 重量%，至多 10 重量%，至多 5 重量%，至多 3 重量%，或甚至至多 1 重量%之不落入通式(I)但是能與通式(I)之化合物進行縮合的進一步化合物存在下進行。

【0086】任擇地描述，在第六態樣中，本發明係關於一種根據該第一態樣之任何具體實例的交聯劑、根據該第二態樣的任何具體實例之混合物、或根據該第三態樣之任何具體實例的化合物之用途，其係使用來藉由自交聯形成塗層。

【0087】在具體實例中，該塗層可係如於此之後在第七態樣中般描述。

【0088】在該第六態樣中所指出的反應係自交聯反應，即，發生在 a)根據該第一態樣之任何具體實例的交聯劑、根據該第二態樣的任何具體實例之混合物、或根據該第三態樣之任何具體實例的化合物之任何；及 b)其自身間之交聯反應。根據該第一態樣之任何具體實例的交聯劑、根據該第二態樣的任何具體實例之混合物、及根據該第三態樣之任何具體實例的化合物全部皆具有能夠與它們本身反應，因此形成交聯的網狀物之此性質，因此形成交聯產物(典型為膜或塗層)。

【0089】在具體實例中，除了包含 1,3,5-三吡胺甲酸酯部分的化合物外，該自交聯反應係相關於通式(I)之化合物的量，於至多 30 重量%，較佳為至多 25 重量%，更佳為至多 20 重量%，而更佳為至多 15 重量%，而更佳為至多 10 重量%，而更佳為至多 5 重量%，甚至更佳為至多 3 重量%，及而甚至更佳為至多 1 重量%之能與通式(I)之化合物進行縮合的進一步化合物存在下進行。

【0090】在這些具體實例中，此意謂著於該反應期間允許存在有最高 30 重量%，最高 25 重量%，最高 20 重量%，最高 15 重量%，最高 10 重量%，最高 5 重量%，最高 3 重量%，或甚至最高 1 重量%之不落入通式(I)但是能與根據通式(I)的交聯劑、混合物或化合物進行縮合之化合物(除了包含 1,3,5-三吡胺甲酸酯部分的那些外)。允許最高 30 重量%之不落入通式(I)的化合物之理

由為於此小量的其它反應性化合物存在下，該反應大部分保持自交聯反應。

【0091】最佳的是，該自交聯反應係在除了包含1,3,5-三吡胺甲酸酯部分的化合物外，在缺乏能與通式(I)之化合物進行縮合的進一步化合物下進行。在這些具體實例中，此意謂著於該自交聯反應期間允許存在的唯一進一步化合物係包含 1,3,5-三吡胺甲酸酯部分但是不落入通式(I)之化合物。在這些具體實例中，此亦意謂著在該反應期間不允許存在能與通式(I)之化合物進行縮合的進一步化合物(除了包含 1,3,5-三吡胺甲酸酯部分的那些外)。此例外產生自下列事實：在形成根據第一態樣的交聯劑後，可能形成小量包含 1,3,5-三吡胺甲酸酯部分但不落入通式(I)之副產物。此等副產物之存在典型不明顯干擾根據第一態樣的交聯劑、根據第二態樣的混合物、或根據第三態樣的化合物之性質。再者，移除此副產物係耗時、耗能且浪費。因此，典型不自根據第一態樣的交聯劑在其合成後移除其。

【0092】在具體實例中，該反應步驟可包含使該交聯劑接受溫度至少 120℃，或甚至至少 130℃。例如，該反應步驟可包含使該交聯劑接受 120℃至 190℃之溫度。

【0093】在具體實例中，該能與通式(I)之化合物進行縮合的進一步化合物可具有一或多個下列官能性：醛、羥基、環氧化物、羧酸系及酐。

【0094】該第六態樣的任何特徵可係如在第一、第二、第三、或第七態樣中般對應地描述。

【0095】在第七態樣中，本發明係關於一種包含根據該第一態樣之任何具體實例的交聯的交聯劑、根據該第二態樣的任何具體實例之交聯的混合物、或根據該第三態樣之任何具體實例的交聯的化合物之塗層，其附帶條件為除了包含 1,3,5-三哄胺甲酸酯部分的化合物外，並無進一步化合物係與通式(I)之化合物進行縮合；或除了包含 1,3,5-三哄胺甲酸酯部分的化合物外，相關於通式(I)之化合物的量，至多 30 重量%，較佳為至多 25 重量%，更佳為至多 20 重量%，而更佳為至多 15 重量%，而更佳為至多 10 重量%，而更佳為至多 5 重量%，甚至更佳為至多 3 重量%，及而甚至更佳為至多 1 重量%的進一步化合物係與通式(I)之化合物進行縮合。

【0096】典型地，在第七態樣中，本發明係關於一種塗層，其包含根據該第一態樣之任何具體實例的交聯的交聯劑、根據該第二態樣的任何具體實例之交聯的混合物、或根據該第三態樣之任何具體實例的交聯的化合物，其附帶條件為並無不落入通式(I)的進一步化合物與通式(I)之化合物進行縮合；或相關於通式(I)之化合物的量，至多 30 重量%，較佳為至多 25 重量%，更佳為至多 20 重量%，而更佳為至多 15 重量%，而更佳為至多 10 重量%，而更佳為至多 5 重量%，甚至更佳為至多 3 重量%，及而甚至更佳為至多 1 重量%之不落入通式(I)的進一步化合物與通式(I)之化合物進行縮合。

【0097】在具體實例中，當根據在該實施例部分中所描述的測試方法來測量時，該塗層可能夠抵擋至少70，較佳為至少80，更佳為至少100，甚至更佳為至少120，甚至更佳為至少150，甚至更佳為至少175，而更佳為至少200次MEK雙擦拭。

【0098】在具體實例中，該能與通式(I)之化合物進行縮合的進一步化合物具有一或多個下列官能性：醛、羥基、環氧化物、羧酸系及酐。

【0099】該第七態樣的任何特徵可係如在第一、第二、第三、或第六態樣中般對應地描述。

【0100】在第八態樣中，本發明係關於一種使根據該第一態樣之任何具體實例的交聯劑、根據該第二態樣的任何具體實例之混合物、或根據該第三態樣之任何具體實例的化合物與進一步化合物進行共交聯的方法，其中該方法包含在溫度100至150℃，或甚至110至150℃下加熱該交聯劑、該混合物或化合物及該進一步化合物的步驟。

【0101】根據該第一態樣之任何具體實例的交聯劑、根據該第二態樣的任何具體實例之混合物、或根據該第三態樣之任何具體實例的化合物可與多種進一步化合物進行共交聯。合適的進一步化合物之實施例有共單體、寡聚物及聚合物，諸如含羥基的單體、寡聚物及聚合物；含環氧化物的單體、寡聚物及聚合物；及含羧酸系的單體、寡聚物及聚合物。

【0102】根據該第一態樣之任何具體實例的交聯劑之混合物、根據該第二態樣的任何具體實例之混合物、或根據該第三態樣之任何具體實例的化合物，一方面，與該進一步化合物，另一方面，可包含在塗布組成物中，及特別是在低 VOC 水性組成物中。

【0103】在有利的態樣中，該於本文中所使用之進一步化合物係丙烯酸系多元醇。合適於本文中使用的範例性丙烯酸系多元醇聚合物包括可自 allnex USA, INC 以 Viacryl®、Setaqua®或 Macrynal®之商品名稱商業購得的那些。

【0104】此共交聯可含或不含觸媒而發生及典型需要加熱。

【0105】所產生的塗層典型合適於保護表面。

【0106】該第八態樣的任何特徵可係如在第一、第二、或第三態樣中般對應地描述。

實施例

【0107】本揭示進一步藉由下列實施例來闡明。這些實施例全然僅用於闡明性目的及不意欲對所附的請求項之範圍做限制。

實施例 1：在三咔對醇的莫耳比例為 1：3 之下，於參(胺甲酸(甲基/丁基)酯)三咔與 2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇間之反應。

【0108】對具有玻璃攪拌器、溫度計、蒸餾橋及 Liebig 凝結器的 500 毫升四頸玻璃燒瓶，充入 242 克(0.32 莫耳)之包括胺甲酸丁基及甲基酯官能性的組合之

1,3,5-三吡(以 50 重量%存在於丁醇中，及可自 allnex 以 Cymel® NF2000A 之商品名商業購得)。在 100 毫巴之減壓及自 70 至 150℃的逐漸溫度增加下進行蒸餾，直到存在於該玻璃燒瓶中的化合物重量降低至 136 克，此指示出該丁醇溶劑接近完全移除。

【0109】然後，在氮大氣下，將該燒瓶及其內容物帶回至大氣壓及冷卻至 100℃。然後，混合 118 克(0.98 莫耳)的 2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇與該 1,3,5-三吡。在大氣壓下並於氮大氣下逐漸增加該反應混合物的溫度及保持在 120 至 130℃間 30 分鐘，以促進由 2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇交換存在於該 1,3,5-三吡上的烷基鏈。然後，在氮大氣下將真空逐漸增加由 350 毫巴至 80 毫巴，然後，將溫度逐漸增加至 150℃。伴隨著攪拌，將該反應保持在 80 毫巴及 150℃下，直到觀察到無蒸餾液進一步凝結，因此獲得 173 克的最後產物。一旦全部溶劑經蒸餾，將該反應溫度降低至 80℃及逐步加入 48 克水，因此獲得 78 重量%在水中的加成物。

【0110】自 C NMR 看見，達成~65 莫耳%之經烷基化的物種之置換(在每個三吡分子上平均 2 個的 2-(2-甲氧基乙氧基)乙基胺甲酸酯官能性取代)。

【0111】自 LC-MS，確定類似的取代程度(64 莫耳%)。同樣地，LC-MS 允許評估該三(胺甲酸 2-(2-甲氧基乙氧基)乙基酯)在三吡中的比例，其係 21 莫耳%。

實施例 2：在三吡對醇的莫耳比例為 1：4.5 之下，於參(胺甲酸(甲基/丁基)酯)三吡與 2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇間之反應。

【0112】對具有玻璃攪拌器、溫度計、蒸餾橋及Liebig凝結器的500毫升四頸玻璃燒瓶，充入201克(0.27莫耳)之包括胺甲酸丁基及甲基酯官能的組合之1,3,5-三哄(以50重量%存在於丁醇中，及可自allnex以Cymel® NF2000A之商品名商業購得)。在100毫巴之減壓及自70至150℃的逐漸溫度增加下進行蒸餾，直到存在於該玻璃燒瓶中的化合物之重量降低至113克，此指示出該丁醇溶劑接近完全移除。

【0113】然後，在氮大氣下，將該燒瓶及其內容物帶回至大氣壓及冷卻至100℃。然後，使147克(1.22莫耳)的2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇與該1,3,5-三哄混合。在大氣壓下並於氮大氣下逐漸增加該反應混合物的溫度及保持在120至130℃間30分鐘，以促進由存在於該1,3,5-三哄上的烷基鏈之2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇交換。然後，在氮大氣下，將真空逐漸增加自350毫巴至80毫巴，及將該溫度逐漸增加至150℃。伴隨著攪拌，將該反應保持在80毫巴及150℃下，直到觀察到無蒸餾液進一步凝結，因此獲得150克的最後產物。一旦全部溶劑經蒸餾，將該反應溫度降低至80℃及逐步加入36克的水，因此獲得81重量%在水中的加成物。

【0114】自C NMR看到，達成~77莫耳%之經烷基化的物種之置換(在每個三哄分子上平均2.3個的2-(2-甲氧基乙氧基)乙基胺甲酸酯官能性取代)。

【0115】自LC-MS，確定類似的取代程度(76莫耳%)。同樣地，LC-MS允許評估三(胺甲酸2-(2-甲氧基乙氧基)乙基酯)在該三哄中之比例，其係39莫耳%。

實施例 3：在三咔對醇的莫耳比例為 1：1.5 之下，於參(胺甲酸(甲基/丁基)酯)三咔與 2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇間的反應。

【0116】對具有玻璃攪拌器、溫度計、蒸餾橋及 Liebig 凝結器的 500 毫升四頸玻璃燒瓶，充入 270 克(0.37 莫耳)之包括胺甲酸丁基及甲基酯官能基的組合之 1,3,5-三咔(以 50 重量%存在於丁醇中，及可自 allnex 以 Cymel® NF2000A 之商品名商業購得)。在 100 毫巴之減壓及自 70 至 150℃的逐漸溫度增加下進行蒸餾，直到存在於該玻璃燒瓶中的化合物之重量降低至 145.1 克，此指示出該丁醇溶劑接近完全移除。

【0117】然後，在氮大氣下，將該燒瓶及其內容物帶回至大氣壓及冷卻至 100℃。然後，使 66 克(0.55 莫耳)2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇與該 1,3,5-三咔混合。在大氣壓下並於氮大氣下逐漸增加該反應混合物的溫度及保持在 120 至 130℃間 30 分鐘，以促進存在於該 1,3,5-三咔上的烷基鏈之 2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇交換。然後，在氮大氣下，將真空逐漸增加自 350 毫巴至 80 毫巴及將該溫度逐漸增加至 150℃。

【0118】伴隨著攪拌，將該反應保持在 80 毫巴及 150℃下，直到觀察到無蒸餾液進一步凝結，因此獲得 180 克的最後產物。一旦全部溶劑經蒸餾，將該反應溫度降低至 80℃及逐步加入 10 克的水。為了進一步降低黏度，加入 31 克的 2-丁氧基乙醇溶劑，因此獲得 80 重量%之在水中的固體加成物。

【0119】自 C NMR 看到，達成~39 莫耳%之經烷基化的物種之置換(在每個三咔分子上平均 1.17 個的 2-(2-甲氧基乙氧基)乙基胺甲酸酯官能性取代)。

【0120】自 LC-MS，確定類似的取代程度(39 莫耳%)。同樣地，LC-MS 允許評估三(胺甲酸 2-(2-甲氧基乙氧基)乙基酯)在三咔中之比例，其係 5 莫耳%。

【0121】實施例 1 至 3 的交聯劑之化學組成物係總整理在下列表 1 中：

表 1：實施例 1 至 3 的交聯劑之化學組成。

樣品	實施例 1		實施例 2		實施例 3	
	LC-MS	C-NMR	LC-MS	C-NMR	LC-MS	C-NMR
總甲基%(莫耳%)	4.0	3.0	2.5	2.0	7.5	6.8
總丁基%(莫耳%)	32.0	32.3	21.1	20.8	53.2	54.4
總 2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇%(莫耳%)	64.0	64.7	76.4	77.2	39.3	38.8
參(胺甲酸 2-(2-甲氧基乙氧基)乙基酯三咔)，來自 LC-MS 結果	21		39		5	
殘餘參(胺甲酸(甲基/丁基)酯)三咔，來自 LC-MS 結果	7		2		29	

實施例 4：在三咔對醇的莫耳比例為 1：3 之下，於參(胺甲酸(甲基/丁基)酯)三咔與 2-丁氧基乙醇間之反應。

【0122】對具有玻璃攪拌器、溫度計、蒸餾橋及 Liebig 凝結器的 500 毫升四頸玻璃燒瓶，充入 270 克(0.37 莫耳)之包括胺甲酸丁基及甲基酯官能性的組合之 1,3,5-三咔(以 50 重量%存在於丁醇中，及可自 allnex 以 Cymel® NF2000A 之商品名商業購得)。在 100 毫巴之減壓及自 70 至 150℃的逐漸溫度增加下進行蒸餾，直到存在於該玻璃燒瓶中的化合物之重量降低至 145.1 克，此指示出該丁醇接近完全蒸發。

【0123】然後，在氮大氣下，將該燒瓶及其內容物帶回至大氣壓及冷卻至100℃。然後，使116克(0.98莫耳)的2-丁氧基乙醇與1,3,5-三咔混合。在大氣壓下並於氮大氣下逐漸增加該反應混合物的溫度及保持在120至130℃間30分鐘，以促進存在於該1,3,5-三咔上的烷基鏈之2-丁氧基乙醇的交換。然後，在氮大氣下，將真空逐漸增加自350毫巴至80毫巴及將該溫度逐漸增加至150℃。伴隨著攪拌，將該反應保持在80毫巴及150℃下，直到觀察到無蒸餾液進一步凝結，因此獲得165克的最後產物。一旦全部溶劑經蒸餾，將該反應溫度降低至80℃及慢慢加入9克的水。為了進一步降低黏度，加入40克的2-丁氧基乙醇溶劑，因此獲得77重量%在水及2-丁氧基乙醇中的加成物。

【0124】自C NMR看見，達成~53莫耳%之經烷基化的物種之置換(在每個三咔分子上平均1.59個的2-丁氧基乙基胺甲酸酯官能性取代)。

實施例5：在三咔對醇的莫耳比例為1：3之下，於單一蒸餾步驟中，在參(胺甲酸(甲基/丁基)酯)三咔與2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇間之反應。

【0125】對具有玻璃攪拌器、溫度計、蒸餾橋及Liebig凝結器的500毫升四頸玻璃燒瓶，充入223克(0.30莫耳)之包括胺甲酸丁基及甲基酯官能性的組合之1,3,5-三咔(以50重量%存在於丁醇中，及可自allnex以Cymel® NF2000A之商品名商業購得)。然後，將147克(0.91莫耳)的2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇與該1,3,5-三咔混

合。在氮大氣下，將該反應混合物的溫度逐漸提高至80℃。然後，在氮大氣下，慢慢將該反應混合物帶至80毫巴的減壓下，同時將溫度同步自80℃增加至150℃，因此同時進行蒸餾及反應。

【0126】然後，伴隨著攪拌，在80毫巴之壓力下將該溫度保持在150℃，直到觀察到無蒸餾液進一步凝結，因此獲得189克的最後產物。然後，將該反應溫度降低至80℃及逐步加入29克的水和41克的2-丁氧基乙醇溶劑，因此獲得73重量%在水及2-丁氧基乙醇中的加成物。

【0127】自C NMR看見，達成~63莫耳%之經烷基化的物種之置換(在每個三哄分子上平均1.89個之2-(2-丁氧基乙氧基)乙基胺甲酸酯官能性取代)。

【0128】自LC-MS，確定類似的取代程度(61莫耳%)。同樣地，LC-MS允許評估參(2-(2-丁氧基乙氧基)乙基胺甲酸酯)在該三哄上之比例，其係30莫耳%。

實施例6：在三哄對醇的莫耳比例為1：3之下，於單一蒸餾步驟中，在參(胺甲酸(甲基/丁基)酯)三哄與二丙二醇單甲基醚間之反應。

【0129】對具有玻璃攪拌器、溫度計、蒸餾橋及Liebig凝結器的500毫升四頸玻璃燒瓶，充入221克(0.30莫耳)之包括胺甲酸丁基及甲基酯官能性的組合之1,3,5-三哄(以50重量%存在於丁醇中，及可自allnex以Cymel® NF2000A之商品名商業購得)。然後，將132.8克(0.90莫耳)可以DOWANOL™ DPM二醇醚之商品名稱

商業購得的二丙二醇單甲基醚與該 1,3,5-三吡混合。在氮大氣下，將該反應混合物的溫度逐漸提高至 80℃。然後，在氮大氣下，將該反應混合物慢慢帶至 80 毫巴之減壓下，同時將該溫度同步自 80℃增加至 150℃，因此同時進行蒸餾及反應。然後，於 80 毫巴之壓力下，伴隨著攪拌，將該溫度保持在 150℃下，直到觀察到無蒸餾液進一步凝結，因此獲得 147 克的最後產物。一旦全部溶劑經蒸餾，將該反應溫度降低至 80℃及加入 9 克的水。為了進一步降低黏度，逐步加入 48.5 克的 2-丁氧基乙醇，因此獲得 72 重量%在水及 2-丁氧基乙醇中的加成物。

【0130】自 C NMR 看見，達成~40 莫耳%之經烷基化的物種之置換(在每個三吡分子上平均 1.21 個之二丙二醇單甲基醚胺甲酸酯官能性取代)。

實施例 7：水性組成物。

【0131】可自實施例 1 至 6 全部之交聯劑獲得水性組成物。再者，本發明的全部交聯劑皆顯示出有利的水可分散性性質。實施例 1 及 2 的交聯劑根本不需要額外的有機溶劑來達成在水中好的可溶混性。對實施例 3 至 6 的交聯劑來說，某些量的有機溶劑係對獲得在水中好的可溶混性有益。

實施例 8：自交聯性能。

【0132】本發明的交聯劑及 Cymel® NF2000A(作為比較用三吡)之自交聯性質的評估係藉由在金屬面板上形成一塗層，接著在 140℃下加熱該塗層 30 分鐘來進行。所獲得的膜全部皆透明。該自交聯研究並未使用觸媒。

【0133】耐溶劑性(在金屬上的甲基乙基酮雙擦拭)係藉由在該塗布表面上加壓已浸透甲基乙基酮的棉擦布，各別地向後及向前移動來評估；一次雙擦拭係等於在該經塗布的表面上向後及向前行程。所報導的數目係破壞該塗層所需要的雙擦拭次數。高耐溶劑性係有利，以保證該塗層有好的保護及該基材對抗任何家用或工業產品灑濺。

【0134】自這些研究得出的結論為該比較用參(胺甲酸(甲基/丁基)酯)三哄(Cymel® NF2000A)不會自交聯，然而本發明的交聯劑則會。在根據本發明的全部實施例中所獲得之交聯劑顯示出有利的自交聯性質，如由其抵抗至少75、至少100、至少150、或甚至至少200次甲基乙基酮雙擦拭的能力所闡明。根據本發明的交聯劑之全部其它實施例皆顯示出比起Cymel® NF2000A對照組，具有更高的甲基乙基酮雙擦拭抗性之更好的自交聯性質，而Cymel® NF2000A對照組在超過40次甲基乙基酮雙擦拭前就已損壞。

【0135】結果係總整理在下列表2中：

表2：自交聯性能。

樣品	MEK 雙擦拭(140℃)
實施例 1	200
實施例 2	200
實施例 3	75
實施例 4	175
實施例 5	150
實施例 6	200
Cymel® NF2000A 對照	39

實施例 9：在低 VOC 調配物中之共交聯。

【0136】雖然該比較用參(胺甲酸(甲基/丁基)酯)三哄 Cymel® NF2000A 提供多數有益的性質，但是其不溶於水。其可使用在水可稀釋性的樹脂中及與水性分散液使用，但是此需要先前與該欲交聯的樹脂摻合，接著加入水相容的有機溶劑。但是，此程序並非總是允許獲得穩定的水基調配物。再者，所產生的調配物具有相當高的 VOC(揮發性有機化合物)。

【0137】相對之下，本發明的交聯劑典型係水性或不需要更多有機溶劑來形成透明及穩定的組成物。當水性時，它們典型獲得具有少於 2 重量%之有機溶劑。其它方面，不超過 15 重量%的有機溶劑係足以使得其與水相容。

【0138】因為這些交聯劑不在該塗料調配物中貢獻更多揮發性有機組分(VOC)，如與以 Cymel® NF2000A 及黏合劑製備的調配物比較，以本發明的交聯劑與典型的水基黏合劑所製備之調配物，特別是水性丙烯酸系樹脂在 VOC 上顯示出明顯減少。

【0139】Cymel® NF2000A 及本發明的交聯劑與水性丙烯酸系樹脂(可自 allnex 以 Viacryl® 6276 之商品名稱商業獲得)一起之共交聯性質的評估係藉由在金屬面板上形成一塗層，接著在溫度 115℃至 140℃下加熱該塗層 30 分鐘來進行。所獲得的膜全部皆透明。對該共交聯的研究並未使用觸媒。

【0140】可獲得低VOC調配物，然而值得注意的是，該聚合物黏合劑Viacryl® 6276包含3.2重量%的有機溶劑，此必會增加整體VOC值。該以克/升計的VOC結果和甲基乙基酮雙擦拭結果係顯現在下列表3中。

表3：共交聯性能及VOC值。

樣品	黏合劑 Viacryl 6276/樣品 重量比率	T° (MEK 擦拭)
實施例 1	79/21	120°C (200 次擦拭)
實施例 2	79/21	140°C (200 次擦拭)
實施例 3	79/21	120°C (200 次擦拭)
實施例 4	79/21	130°C (175 次擦拭)
實施例 5	76/24	140°C (200 次擦拭)
實施例 6	77/23	120°C (200 次擦拭)
Cymel® NF2000A 對照	84/16	120°C (200 次擦拭)

【0141】如容易地在表3中觀察到，根據本發明的交聯劑與所例示的水性丙烯酸系樹脂Viacryl® 6276之共交聯性能係與以Cymel® NF2000A對照組所獲得者相等。

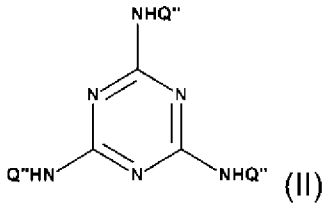
【0142】已經在代替金屬面板的玻璃及紙面板上重覆這些共交聯實驗。也在這些基材上獲得好的甲基乙基酮雙擦拭性能。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種交聯劑，其可藉由使一或多種通式(II)之化合物：



(II)

與一或多種通式(III)之化合物反應而獲得：

$$HO\text{-}[X\text{-}]_iR^1 \qquad (III)$$

其中每個 Q"係式 $COOR^2$ 的基團；

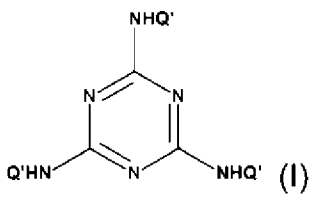
其中每個 R^2 係各自獨立地選自於由 C_1-C_{30} 烴基所組成之群組；

其中每個 X 係各自獨立地選自於由下列所組成之群組：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-及 CHPh-CH_2-O，其中 Ph 係苯基及 Vin 係乙烯基；

其中每個 i 係各自獨立地選自於在 1 至 50 間的整數；

其中每個 R^1 係各自獨立地選自於由 C_1-C_{30} 烴基所組成之群組；

其中該交聯劑包含通式(I)之化合物的混合物：



(I)

其中 Q’係式 $COO-[X-]_iR^1$ 之基團；

其中對在該混合物內的 Q’係 35 莫耳%或更高來說，每個 i 係各自獨立地選自於在 1 至 50 間的整數；而對在該混合物內的剩餘 Q’來說，i 係等於 0；

其中每個 X 係各自獨立地選自於由下列所組成之群組：CH_2-CH_2-O、$CH_2-CH(CH_3)-O$、$CH(CH_3)-CH_2-O-$、$CH_2-C(CH_3)_2-O-$、$CH_2-CHVin-O$、$CHVin-CH_2-O$、$CH_2-CHPh-O-$及 $CHPh-CH_2-O$，其中 Ph 係苯基及 Vin 係乙烯基；及

其中每個 R^1 係各自獨立地選自於由 C_1-C_{30} 烴基所組成之群組。

【請求項 2】如請求項 1 之交聯劑，其中該混合物的化合物之至少 70 莫耳%具有至少一個 Q’基團所具有的 i 不為 0。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之交聯劑，其中對在該混合物內的 Q’係 59 至 77 莫耳%來說，每個 i 係各自獨立地選自於在 1 至 50 間的整數；而對在該混合物內的剩餘 Q’來說，i 係等於 0。

【請求項 4】如請求項 3 之交聯劑，其中對在該混合物內的 Q’係 59 至 77 莫耳%來說，i 係等於 2；而對在該混合物內的剩餘 Q’來說，i 係等於 0。

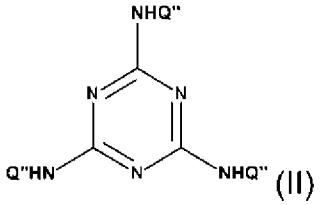
【請求項 5】如前述請求項之任一項的交聯劑，其中每個 X 係各自獨立地選自於由 $-CH_2-CH_2-O$ 及 $-CH_2-CH(CH_3)-O$ 所組成之群組。

【請求項 6】如前述請求項之任一項的交聯劑，其中 R^1 係各自獨立地選自於由 C_1-C_4 烴基所組成之群組。

【請求項 7】如前述請求項之任一項的交聯劑，其中對其全部三個 Q'基團來說，在該混合物中的式(I)之化合物的至少 5 莫耳%具有 i 選自於在 1 至 50 間的整數。

【請求項 8】一種水性組成物，其包含如請求項 1 至 7 之任何一項的交聯劑。

【請求項 9】一種形成如請求項 1 至 7 之任何一項的交聯劑之方法，其步驟包括在不具觸媒下，使一或多種通式(II)之化合物：



(II)

與一或多種通式(III)之化合物反應：

$$HO\text{-}[X\text{-}]_iR^1 \qquad (III)$$

其中 Q"係式 $COOR^2$ 的基團；

其中每個 R^2 係各自獨立地選自於由 C_1-C_{30} 烴基所組成之群組；

其中每個 X 係各自獨立地選自於由下列所組成之群組：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-及 CHPh-CH_2-O，其中 Ph 係苯基及 Vin 係乙烯基；

其中每個 i 係各自獨立地選自於在 1 至 50 間的整數；

其中每個 R^1 係各自獨立地選自於由 C_1-C_{30} 烴基所組成之群組。

【請求項 10】一種形成塗層的方法，其包含使如請求項 1 至 7 之任何一項的交聯劑與其自身反應，其附帶條件為除了包含 1,3,5-三咔胺甲酸酯部分的化合物外，相關於該通式(I)之化合物的量，該反應係於至多 30 重量%之能與通式(I)之化合物進行縮合的進一步化合物存在下進行。

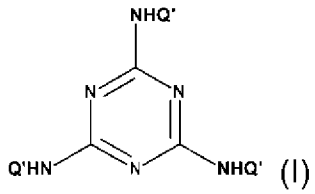
【請求項 11】如請求項 10 之方法，其中該能與通式(I)之化合物進行縮合的進一步化合物具有一或多個下列官能基：醛、羥基、環氧化物、羧酸系及酐。

【請求項 12】如請求項 10 或 11 之方法，其中該反應步驟包含使該交聯劑接受至少 120℃的溫度。

【請求項 13】一種塗層，其包含如請求項 1 至 7 之任何一項的經交聯的交聯劑，其附帶條件為除了包含 1,3,5-三咔胺甲酸酯部分的化合物外，並無進一步化合物與通式(I)之化合物進行縮合；或除了包含 1,3,5-三咔胺甲酸酯部分的進一步化合物外，相關於通式(I)之化合物的量，有至多 30 重量%之進一步化合物與通式(I)之化合物進行縮合。

【請求項 14】一種將如請求項 1 至 7 之任何一項的交聯劑與進一步化合物進行共交聯的方法，其包含在溫度 100 至 150℃下加熱該交聯劑與該進一步化合物的步驟。

【請求項15】一種通式(I)之化合物：



(I)

其係選自於由下列化合物所組成的清單：a)其中該等Q'基團之一個係式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基團，及其中該等Q'基團之二個係式$COO-[CH_2-CH_2-O-]_2CH_3$的基團；b)其中該等Q'基團之一個係式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基團，及其中該等Q'基團之二個係式$COO-[CH_2-CH_2-O-]_2CH_2CH_2CH_2CH_3$的基團；c)其中該等Q'基團之一個係式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基團，及其中該等Q'基團之二個係式$COO-[CH_2-CH(CH_3)-O-]_2CH_3$的基團；d)其中該等Q'基團之一個係式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基團，及其中該等Q'基團之二個係式$COOCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$的基團；及e)其中該等Q'基團之一個係式$COOCH_2CH_2CH_2CH_3$的基團，及其中該等Q'基團之二個係式$COO-[CH_2-CH_2-O-]_2CH_2CH_3$的基團。