



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101910231 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 200880123484. 1

CO8G 18/50(2006. 01)

(22) 申请日 2008. 11. 18

CO8G 18/70(2006. 01)

(30) 优先权数据

0759172 2007. 11. 20 FR

CO9D 175/04(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 06. 29

(56) 对比文件

US 5854332 A , 1998. 12. 29, 说明书.

WO 2006/097318 A1 , 2006. 09. 21, 说明书.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2008/052075 2008. 11. 18

审查员 李静敏

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/071793 FR 2009. 06. 11

(73) 专利权人 温科莱斯法国公司

地址 法国圣普列斯特

(72) 发明人 J-M·伯纳德 P·奥利尔

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 柳冀

(51) Int. Cl.

CO8G 18/08(2006. 01)

CO8G 18/32(2006. 01)

CO8G 18/34(2006. 01)

CO8G 18/38(2006. 01)

权利要求书2页 说明书21页

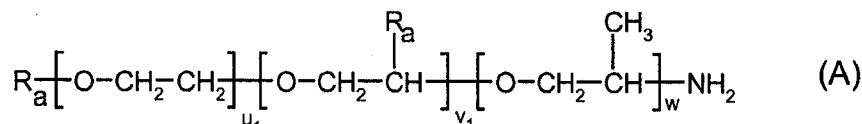
(54) 发明名称

新的可水分散的聚异氰酸酯组合物

(57) 摘要

本发明涉及组合物,该组合物包含:至少一种(聚)异氰酸酯和至少一种表面活性剂,该表面活性剂包含酸或酸的混合物以及任选地含杂环的胺或多胺或这些胺的混合物,所述胺或多胺或所述胺的混合物中的至少一种胺带有至少一个氧化烯、优选环氧乙烷官能团。

1. 组合物,其包含
 - 至少一种异氰酸酯,和
 - 至少一种表面活性剂,该表面活性剂包含以下物质的反应产物:
 - (i) 至少一种酸,和
 - (ii) 至少一种带有至少一个氧化烯官能团的胺,
 其中该酸选自:
 - 磺酸;
 - 磷酸的单烷基酯和二烷基酯;
 - 聚乙二醇单烷基醚的单磷酸酯和二磷酸酯,或者
 - 它们的混合物。
2. 根据权利要求 1 的组合物,其特征在于该异氰酸酯是多异氰酸酯。
3. 根据权利要求 1 的组合物,其特征在于该胺是多胺。
4. 根据权利要求 1 的组合物,其特征在于该表面活性剂包含至少一种在水中的 pK_a 小于 5 的酸。
5. 根据权利要求 1 至 4 任意之一的组合物,其特征在于该胺符合下式 (A):



其中:* u_1 代表整数,

* v_1 代表 0 至 30 的整数,

* w 代表 1 至 30 的整数,

* R_a 代表含有 1 至 20 个碳原子的烷基,所有的基团 R_a 可以相同或不同。

6. 根据权利要求 1 至 4 任意之一的组合物,其特征在于该胺是 **Jeffamine**[®] XTJ247, **Jeffamine**[®] XTJ581, 或者其混合物。

7. 根据权利要求 1 至 4 任意之一的组合物,其特征在于该表面活性剂选自:

- 磷酸双(2-乙基-己基)酯的**Jeffamine**[®] XTJ581 盐,
- 磷酸二丁酯的**Jeffamine**[®] XTJ581 盐,
- 对甲苯磺酸的**Jeffamine**[®] XTJ581 盐,
- 十二烷基苯磺酸的**Jeffamine**[®] XTJ581 盐,
- 3-磷酸基丙基四聚乙二醇十六烷基醚的**Jeffamine**[®] XTJ247 盐,
- 或者其混合物。

8. 根据权利要求 1 至 4 任意之一的组合物,其特征在于该异氰酸酯是具有至少 2 并且不超过 20 的异氰酸酯官能团平均官能度的异氰酸酯。

9. 根据权利要求 1 至 4 任意之一的组合物,其特征在于异氰酸酯是选自亚烷基二异氰酸酯的均缩合或杂缩合产物的异氰酸酯,及其混合物。

10. 根据权利要求 9 的组合物,其特征在于异氰酸酯选自以下类型的产物:缩二脲类型的,三聚体类型的,或者其混合物。

11. 根据权利要求 1 至 4 任意之一的组合物,其特征在于表面活性剂体系和异氰酸酯之

间的质量比为 3 至 30%。

12. 根据权利要求 1 至 4 任意之一的组合物,其特征在于它还包含溶剂,相对于通过表面活性剂体系和异氰酸酯形成的混合物的量,溶剂的量为小于 50 重量%,该溶剂选自酯、醚、乙缩醛、环状或线性的碳酸酯、内酯、二醇或丙二醇醚以及 N- 烷基酰胺。

13. 根据权利要求 1 至 4 任意之一的组合物,还包含至少一种带有至少一个具有活泼氢的官能团的化合物,并任选地包含至少一种有机溶剂,所述具有活泼氢的官能团选自伯羟基或仲羟基官能团、酚官能团、伯胺和 / 或仲胺官能团、羧酸官能团和 SH 官能团。

14. 根据权利要求 13 的组合物,其特征在于带有至少一个具有活泼氢的官能团的化合物是选自丙烯酸类聚合物或聚酯或聚氨酯的多元醇。

15. 根据权利要求 14 的组合物,其特征在于多元醇具有 2-25 的 OH- 官能度。

16. 根据权利要求 13 的组合物,其包含:

-10 干重量%至 60 干重量%的异氰酸酯,基于不含溶剂的组合物的总重量;

-0.25 干重量%至 12 干重量%的表面活性剂,基于不含溶剂的组合物的总重量;

-30 干重量%至 80 干重量%的带有至少一个具有活泼氢的官能团的化合物,基于不含溶剂的组合物的总重量;

-0 重量%至 30 重量%的有机溶剂,基于组合物的总重量。

17. 涂布的基底的生产方法,其特征在于它包括向基底上涂布根据权利要求 13 至 16 任意之一的组合物步骤,以及通过热处理使所述组合物交联的步骤。

18. 根据权利要求 17 的方法获得的经涂布的基底。

新的可水分散的聚异氰酸酯组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及新的可水分散的聚异氰酸酯组合物、其制备方法及其在涂料特别是油漆或清漆的制备中的用途。

背景技术

[0002] 涂料的应用领域非常广泛,并且越来越要求非常高技术的涂料组合物,其在涂料的施用以及成品的特征方面均具有出色的性能。

[0003] 存在对具有如下特征的涂料的持续的需求:它具有改善的性能,特别是具有提高的干燥速度,对碰撞和冲击的更高的耐性,并且表现出在所有类型的化学侵蚀、有机物侵蚀、微生物或环境侵蚀方面的改善的性能,以及改善的对压力洗涤的耐性,特别是对于由塑料制成的基底。

[0004] 例如,在汽车工业中,存在对具有如下特征的涂料组合物的强烈需求:它具有出色的抗冲击性能,特别是耐崩裂性能,特别是对于拟用于原始装置 (première monte) 的涂料组合物,即作为车身底漆、中间涂层或“面漆”(或修整层)。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供新的聚异氰酸酯组合物,该异氰酸酯组合物使得可以获得具有令人满意的自乳化性能、均匀性和光泽性能的涂料。

[0006] 本发明的目的是提供新的组合物,该组合物使得可以获得解决使用中遇到的问题

[0007] 本发明涉及组合物,该组合物包含:

[0008] - 至少一种(聚)异氰酸酯,和

[0009] - 至少一种表面活性剂,该表面活性剂包含:

[0010] (i) 至少一种酸或酸的混合物,和

[0011] (ii) 至少一种任选地含杂环的胺或多胺或这些胺的混合物,所述胺带有至少一个氧化烯、优选环氧乙烷官能团。

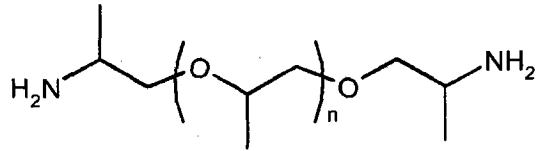
[0012] 构成所述表面活性剂的胺可以是杂环胺,所述杂环可以含有至少一个其它杂原子。在本发明的范围内,当表面活性剂的胺是杂环胺时,氧化烯官能团优选由胺官能团的氮原子携带。

[0013] 上述胺可以含有多个相同或不同的氧化烯官能团,并且这些不同的官能团可以是嵌段的或交替的。

[0014] 术语“多胺”指的是具有至少两个胺官能团的化合物。在多胺中,可以具体提及聚醚胺 **Elastamine**[®] (Huntsman) 和 **Jeffamine**[®] (Huntsman),特别是如下产品:

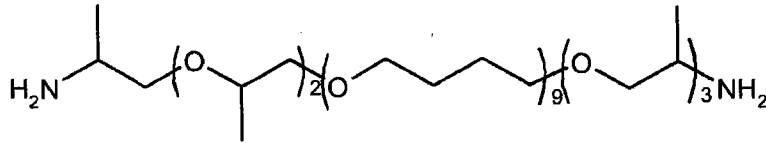
[0015] - 具有约 400 的分子量的 RP-409(或 XTJ-582),和具有约 2000 的分子量的 RP-2009(或 XTJ-578),其基本骨架如下:

[0016]



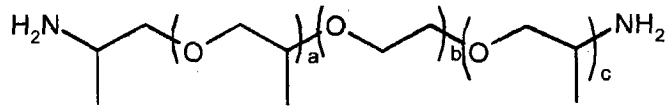
[0017] -RTP-1006 (或 XTJ-542) 和 RTP-1407 (或 XTJ-559), 其具有如下的聚(四亚甲基醚)二醇 (PTMEG) 基本骨架:

[0018]



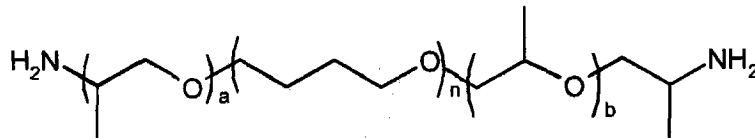
[0019] -RE-600 (或 XTJ-500)、RE-900 (XTJ-501) 或 RE-2000 (或 XTJ-502), 其具有如下 PEG 基本骨架:

[0020]



[0021] - 下式的 RTP-2007、RTP-2005、RTP-1006 和 RTP-1407:

[0022]



[0023]

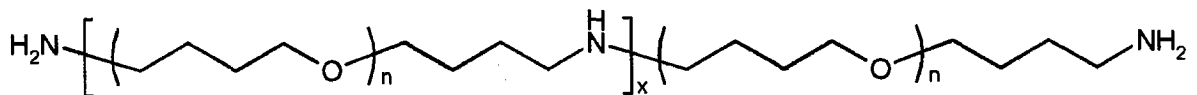
名称	分子量	n	a	b	环氧丙烷 (PO) 的摩尔数
RTP-2007 (或 XTJ-533)	2000	9	12	11	24
RTP-2005 (或 XTJ-536)	2000	14	9	8	18
RTP-1006 (或 XTJ-542)	1000	9	3	2	6
RTP-1407	1350	14	3	2	6

[0024]

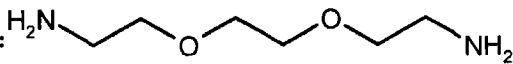
(或 XTJ-559)					
-------------	--	--	--	--	--

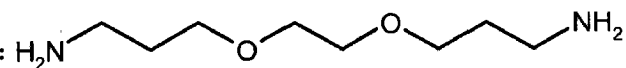
[0025] - 下式的 HT-1700 (或 XTJ-548):

[0026]

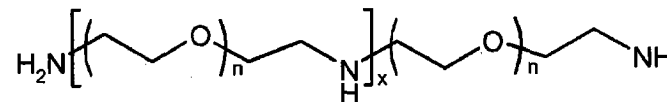


[0027] 其中 n = 13 并且 x = 0-2

[0028] -HE-150 (或 XTJ-504) : 

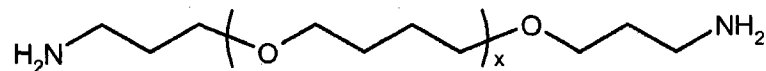
[0029] -HE-180 (或 XTJ-590) : 

[0030] -HE-1000 (PEG 型) :

[0031]  其中 $n = 13$ 并且 $x = 0-1$ 也可

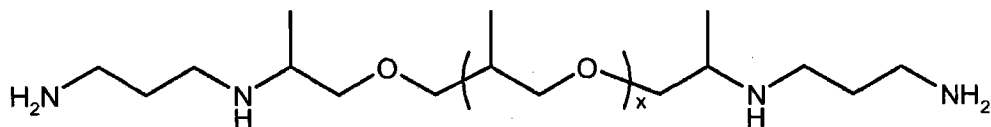
以提及 HT 系列化合物 :

[0032]



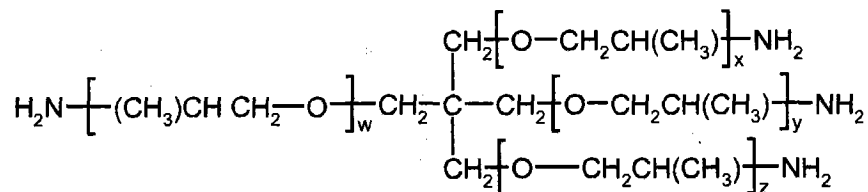
[0033] 以及 HP-2000 (双(氨基丙级)PEA) 系列化合物 :

[0034]



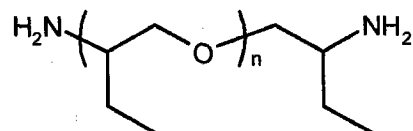
[0035] 在多胺中,也可以提及具有约 600 的分子量的化合物 XTJ-616 (基于环氧丙烷的四官能胺) :

[0036]



[0037] 或者化合物 XTJ-523 或 XTJ-527 (环氧丁烷骨架) :

[0038]



[0039] 包含在根据本发明的组合物中的(聚)异氰酸酯组合物由任何异氰酸酯和聚异氰酸酯组成,所述异氰酸酯和聚异氰酸酯单独存在或者作为与一种或多种其它异氰酸酯和/或聚异氰酸酯的混合物。术语“(聚)异氰酸酯”在此应当理解为将术语“异氰酸酯”和“聚异氰酸酯”组合在一起。

[0040] 有利地,选择表面活性剂以使得它不包含或者包含很少的可与(聚)异氰酸酯反应的官能团。换言之,表面活性剂以基本游离的形式(与通过化学键与(聚)异氰酸酯键合的形式相对)存在于溶剂基组合物中。

[0041] 术语“基本游离的形式”指的是少于 50 质量%,有利地少于 20 质量%,优选少于 10 质量%的表面活性剂是键合形式。

[0042] 然而,其中表面活性剂以共价形式完全键合到(聚)异氰酸酯上的溶液形式的组合物也可以包括在本发明的范围内。

[0043] 根据本发明的组合物是可水分散的,并且也将在下文中称为“可水分散的聚异氰

酸酯组合物”。

[0044] 聚异氰酸酯组合物的可水分散特征通过取 1g 聚异氰酸酯组合物的混合物并将其分散于 10ml 水中而证实。在搅拌几分钟后,观察到聚异氰酸酯组合物在水中的乳状分散体。

[0045] 通过任选地在溶剂的存在下制备由可水分散的聚异氰酸酯混合物和可水分散的聚氨酯 (PUD) 或多元醇组成的清漆配制剂,进行其它测试。然后将该配制剂施加在玻璃片上并使其在受控的温度和湿度下干燥。有光泽的膜的形成表明清漆的多种组分在水中的良好分散。

[0046] 根据一种具体实施方案,本发明涉及一种组合物,该组合物包含:

[0047] - 至少一种(聚)异氰酸酯,和

[0048] - 至少一种表面活性剂,该表面活性剂包含至少一种酸或酸的混合物以及至少一种带有聚氧化烯链、优选聚氧乙烯链的胺。

[0049] 根据另一种实施方式,该表面活性剂可以是盐的形式。

[0050] 本发明还涉及一种组合物,该组合物包含:

[0051] - 至少一种(聚)异氰酸酯,和

[0052] - 至少一种如上定义的表面活性剂,其包含至少一种带有至少一个基团 $-X-H$ 的酸, X 选自氧、氮、碳族元素。

[0053] 本发明还涉及一种组合物,该组合物包含:

[0054] - 至少一种(聚)异氰酸酯,和

[0055] - 至少一种如上定义的表面活性剂,其包含至少一种在水中的 pK_a 小于 5, 优选小于 4 并且有利地小于 3 的酸。

[0056] 本发明还涉及如上定义的组合物,其中酸官能团之和与胺官能团之和的摩尔比为 0.5 至 2.5, 有利地为 0.7 至 1.5 并且优选 1 至 1.2。

[0057] 在本发明的范围内,不必通过胺将所有酸官能团中和。

[0058] 这样的比值使得可以根据离子官能团的比例使表面活性剂体系的亲水性更高或更低而改变表面活性剂体系的性质。它也使得可以限制当该比值大于 1 时在异氰酸酯基团和酸官能团之间可能发生的副反应。

[0059] 根据一种具体实施方案,本发明的组合物可以包含至少一种如上定义的胺,即带有至少一个氧化烯、优选环氧乙烷官能团的胺,以及另一种胺,该另一种胺为不含氧化烯链段的伯胺和 / 或仲胺和 / 或叔胺。

[0060] 根据一种优选的实施方案,根据本发明的组合物的酸或酸混合物中的至少一种酸包含至少一种选自的 $[-S-(O)_2]-NH-[-S-(O)_2]-$ 、 $[-S-(O)_2]-NH-CO-$ 、 $[-S-(O)_2]_3-CH-$ 、 $[-S-(O)_2]_2-CH-C(=O)-$ 和 $[-S-(O)_2]-CH[-C(=O)-]_2$ 的基团 Q, 所述基团 Q 可以通过硫原子或通过碳原子任选地与至少一个碳链直接键合,该碳链含有 1 至 20 个碳原子并任选地含有至少一个卤素原子,尤其是至少一个氟原子,并且任选地含有杂原子,该链可以是烷基、芳基、芳烷基、环状的、芳族的、杂环的、线性的和 / 或支化的。

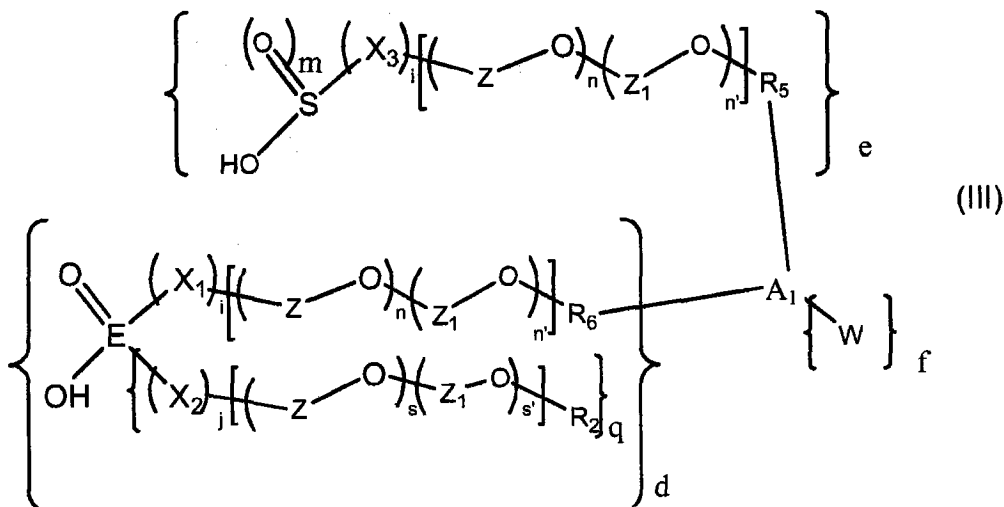
[0061] 根据另一种实施方案,酸或酸混合物中的至少一种酸符合下式 (I):

[0062]

[0083] -Z、Z₁、R₁、i、n 和 n' 如以上针对式 (I) 所定义。

[0084] 根据再一种实施方案,酸或酸混合物中的至少一种酸是携带在同一分子上的以上所示结构的组合,它可以通过下式 (III) 表示:

[0085]



[0086] 其中:

[0087] -A₁代表烃分子的残基,其含有 1 至 100 个碳原子并任选地含有至少一个卤素原子,优选至少一个氟原子,

[0088] -d 代表 0 至 10 的整数,优选 0 至 3,

[0089] -e 代表 0 至 10 的整数,优选 0 至 3,

[0090] -f 代表 0 至 10 的整数,优选 0 至 3,

[0091] d+e+f 之和为 2 至 10,

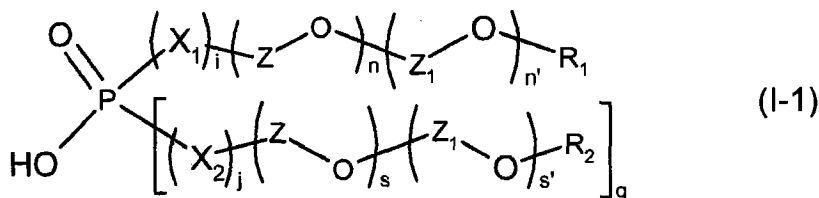
[0092] -W 代表含有如上定义的基团 Q 的烃基,

[0093] -E 代表磷或碳原子,

[0094] -R₅和 R₆彼此独立地代表含有 0 至 10 个碳原子的任选取代的线性或支化的二价亚烷基基团。

[0095] 根据本发明的一种有利的组合物的特征在于酸或酸混合物中的至少一种酸符合如下式 (I-1):

[0096]



[0097] 其中:

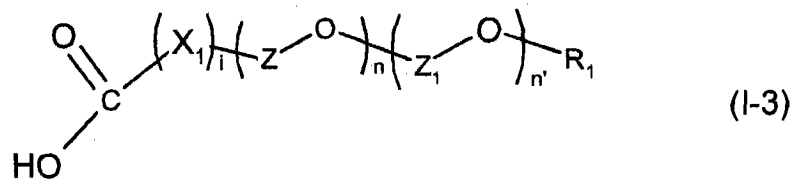
[0098] -i、j、n、n'、s、s'、q、Z、Z₁、R₁和 R₂如以上针对式 (I) 所定义,

[0099] -X₁和 X₂相同或不同,彼此独立地代表 -O- 或 -O-[P(=O)-(A)]_v-(O)_u-, A、u 和 v 如以上针对式 (I) 所定义。

[0100] 有利地,如上定义的组合物的酸或酸混合物中的至少一种酸符合以上定义的式 (II)。

[0101] 根据另一种有利的实施方案,如上定义的组合物的酸或酸混合物中的至少一种酸符合下式 (I-3):

[0102]



[0103] 其中:

[0104] -i、n、n'、Z 和 Z₁ 和 R₁ 如以上针对式 (I) 所定义,

[0105] -X₁ 代表 O 或 N(R), R 如以上针对式 (I) 所定义。

[0106] 根据另一种有利的实施方案,如上定义的组合物的酸或酸混合物中的至少一种酸符合以上定义的式 (III)。

[0107] 优选地,如上定义的组合物的酸或酸混合物中的至少一种酸选自:

[0108] - 磺酸,例如对甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、萘磺酸、二甲苯磺酸、樟脑磺酸、甲磺酸、十二烷基磺酸、3-磺基丙基丙烯酸、3-磺基丙基甲基丙烯酸、三氟甲磺酸、全氟丁烷磺酸、磺基邻苯二甲酸和全氟辛烷磺酸;

[0109] - 亚磺酸,例如苯亚磺酸和对甲苯亚磺酸;

[0110] - 磷酸的单烷基酯和二烷基酯,例如磷酸二丁酯、磷酸二(2-乙基己基)酯、磷酸二(十二烷基)酯、磷酸二(新癸酰基酯)、磷酸单丁基酯和磷酸单硬脂基酯;

[0111] - 烷基膦酸和烷基膦酸的单酯,例如甲基膦酸、辛基膦酸、十六亚甲基膦酸和 2-氯乙基膦酸;

[0112] - 全氟乙酸,例如三氟乙酸,和六氟丙酸;

[0113] - 双(三氟甲烷)磺酰亚胺;

[0114] - 三乙基磺酰甲烷;

[0115] - 硫酸,例如十二烷基硫酸,或聚乙二醇单烷基醚的硫酸醚,烷基醚为具有 1 至 8 个碳原子的烃链,

[0116] - 氨基磺酸,例如环己基氨基磺酸、丁基氨基磺酸、N,N-二甲基氨基磺酸,

[0117] - 聚乙二醇单烷基醚的单磷酸酯和二磷酸酯,

[0118] - 亚烷基双膦酸,例如亚甲基双膦酸,或者亚烷基双膦酸酯,

[0119] - 萘三磺酸,以及

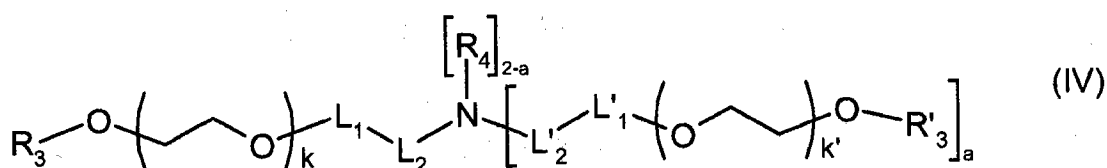
[0120] - 磺基苯甲酸。

[0121] 在本发明的范围内,酸可以任选地通过酸化合物的前体例如酸酐或酰氯而获得。

[0122] 在本发明的范围内,胺也可以为盐的形式。

[0123] 以上定义的组合物优选地包含符合下式 (IV) 的胺:

[0124]



[0125] 其中：

[0126] -a 是 0、1 或 2；

[0127] -R₄代表氢原子或线性或支化的烃链，所述烃链有利地选自环状或非环状的 C₁-C₂₀烷基，优选 C₁-C₄烷基，或者选自含有 6 至 30 个碳原子的芳基；并且当 a = 0 时，基团 R₄可以相同或不同，并且在必要时可以在它们之间形成含有 2 至 20 个碳原子、优选 4 至 6 个碳原子的环；

[0128] -R₃和 R'₃相同或不同，代表氢原子或任选取代的、线性或支化或（杂）环状的烃链，所述烃链有利地选自 C₁-C₂₀烷基，优选 C₁-C₄烷基，或者选自含有 6 至 30 个碳原子的芳基；

[0129] -k 代表大于或等于 1 的整数，优选大于或等于 2，有利地为 5 至 60，优选 5 至 40；

[0130] -k' 代表有利地为 0 至 60 并且优选 5 至 40 的整数；

[0131] -L₁和 L'₁相同或不同，彼此独立地代表式 -[L'-O-]_t- 的基团，t 代表 0 至 20 的整数并且 L' 代表含有 3 至 10 个碳原子的线性或支化的亚烷基，L' 优选代表基团 -CH(CH₃)-CH₂- 或 -(CH₂)₄-，t 个基团 L' 可以相同或不同；

[0132] -L₂和 L'₂相同或不同，彼此独立地代表有利地含有 1 至 20 个碳原子的线性或支化的二价亚烷基，并且优选代表基团 -CH(CH₃)-CH₂-、-CH₂-CH(CH₃)- 或 -(CH₂)₄-。

[0133] 根据另一种实施方案，本发明的组合物包含下式 (V) 的多胺：

[0134] (R₄)_(2-a)-(D)_a-N-[L₂-L₁-(O-Z)_k-O-L'₁-L'₂-N(-D)]_g-L₂-L₁-(O-Z)_k-O-L'₁-L'₂-N-(D)_a-(R₄)_(2-a) (V)

[0135] 其中，

[0136] -D 代表 H 或 R₃-(O-Z)_k-O-L₁-L₂- 或 R₄，

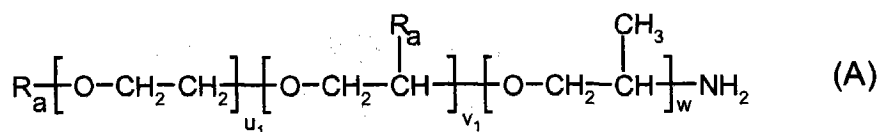
[0137] -Z 代表含有 2 至 6 个碳原子的任选取代的亚烷基，Z 优选为亚乙基，

[0138] -g 代表 0 至 5 的整数，优选 0 至 2，

[0139] -a、k、R₃、R₄、L₁、L₂、L'₁和 L'₂如以上针对式 (IV) 所定义。

[0140] 优选地，本发明的组合物的胺或胺混合物中的至少一种胺符合下式 (A)：

[0141]



[0142] 其中：*u₁代表整数，优选大于或等于 2，有利地为 5 至 60，并且优选 5 至 40，

[0143] *v₁代表 0 至 30 的整数，优选 0 至 10，

[0144] *w 代表 1 至 30 的整数，优选 1 至 10，

[0145] *R_a代表含有 1 至 20 个碳原子的烷基，尤其是甲基或含有 12 至 14 个碳原子的烷基，所有的基团 R_a可以相同或不同。

[0146] 在本发明范围内优选的胺如下：

[0147] - 式 (A) 的胺，其中 v₁不为 0，R_a代表 C₁₂-C₁₄烷基，并且环氧乙烷 / 环氧丙烷之比 (u₁/w) 为 9/2 (该胺称为 **Jeffamine**[®] XTJ 247 并且具有约 700 的分子量)；或者

[0148] - 式 (A) 的胺，其中 v₁不为 0，R_a代表甲基，并且环氧乙烷 / 环氧丙烷之比 (u₁/w) 为 12/2 (该胺称为 **Jeffamine**[®] XTJ 581 并且具有约 730 的分子量)。

[0149] 本发明还涉及如上定义的组合物,其特征在于:

[0150] - 至少一种酸符合下式 (I-1-1):

[0151]



[0152] R_1 和 R_2 如以上权利要求中针对式 (I) 所定义,

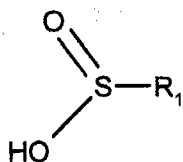
[0153] - 并且至少一种胺符合如上定义的式 (A),其中 $v_1=0$ 并且比值 u_1/w 大于5。

[0154] 因此,式 (I-1-1) 包括磷酸的单烷基酯和二烷基酯 (疏水磷酸酯)。

[0155] 优选地,本发明的组合物具有1至99%的单酯/二酯摩尔比。

[0156] 本发明还涉及以上定义的组合物,其包含下式 (I-2-1) 的亚磺酸或磺酸:

[0157]



[0158] R_1 如以上针对式 (II) 所定义。

[0159] 一种根据本发明的有利的组合物的特征在于:

[0160] - 至少一种酸符合以上定义的式 (I-1),其中 n 和/或 s 和/或 n' 和/或 s' 不为0并且有利地大于或等于3,优选地大于或等于4,

[0161] - 并且至少一种胺符合以上定义的式 (A),其中 $v_1=0$ 并且比值 u_1/w 小于5,或者符合以上定义的式 (A),其中 v_1 不为0, R_a 代表含有12至14个碳原子的烷基。

[0162] 因而,根据本发明的优选的表面活性剂选自以下盐:磷酸双(2-乙基-己基)酯的XTJ 581盐,磷酸二丁酯的XTJ 581盐,对甲苯磺酸的XTJ 581盐,十二烷基苯磺酸的XTJ 581盐,和3-膦酰基丙基四聚乙二醇十六烷基醚的XTJ 247盐。

[0163] 根据本发明的组合物可以包含既带有胺官能团又带有酸官能团的分子,尤其是具有聚醚官能团的氨基酸。

[0164] 在本发明的范围内,全部或部分酸和/或胺可以与聚异氰酸酯的NCO官能团反应以产生表面活性的聚异氰酸酯。

[0165] 根据本发明的组合物也可以以5至20重量%的百分比,优选8至15重量%的百分比包含诸如在聚异氰酸酯与聚亚烷基二醇单烷基醚的反应中获得的化合物,所述聚亚烷基二醇单烷基醚优选为聚乙二醇单烷基醚。

[0166] 因此,根据本发明的组合物也可以包含诸如由Bayer销售的化合物(例如Bayhydur[®] N3100或Bayhydur[®] 305、Bayhydur[®] 302),即表面活性的聚异氰酸酯(聚乙二醇单烷基醚已与5至15重量%的NCO官能团反应),或者诸如Bayhydur[®] XP 2487或XP 2655的化合物,其中表面活性部分由被胺中和的磺酸盐单元的接枝构成。

[0167] 根据一种具体实施方案,根据本发明的组合物的特征在于(聚)异氰酸酯是选自亚烷基二异氰酸酯的均缩合或杂缩合产物的(聚)异氰酸酯,特别包含“缩二脲”和“三聚体”类型的产物,甚至带有异氰酸酯官能团的“预聚物”,尤其包含脲、氨基甲酸乙酯、脲基甲

酸酯、酯、酰胺、酰基脲、异氰脲酸酯、噁二嗪三酮、亚氨基二聚体、亚氨基三聚体（亚胺基三嗪二酮）、亚氨基-噁二嗪二酮（也称为不对称三聚体）和二氮杂环丁烷二酮（也称为二聚体）官能团，及其混合物。

[0168] 聚异氰酸酯化合物也可以包含真正的氨基甲酸酯官能团 ($R-O-C(=O)-NH_2$) 或者环氧官能团或者（优选环状的）碳酸酯官能团。

[0169] 它们可以是例如由 Rhodia 公司以“**Tolonate[®]**”的名称销售的聚异氰酸酯。

[0170] 用于制备可水分散的聚异氰酸酯组合物的聚异氰酸酯具有通常 5 至 25% 的 NCO 值。

[0171] 特定的单异氰酸酯可以用于可水分散的聚异氰酸酯组合物的制备中，以便调整特定的性能。这种类型的单异氰酸酯的一个实例为异氰酸根合丙基三烷氧基硅烷。

[0172] NCO 官能度大于 2 的其它聚异氰酸酯也可以用于制备亲水的聚异氰酸酯组合物。因而可以提及赖氨酸异氰酸根合乙酯二异氰酸酯，它使得可以降低最终聚异氰酸酯组合物的粘度。

[0173] 也可以使用以上定义的（聚）异氰酸酯，它还通过接枝合适的亲水添加剂而赋予亲水性。

[0174] 通常，优选的（聚）异氰酸酯是可通过并且通常通过脂族异氰酸酯单体、（环状或芳基）脂族单体的均缩合或杂缩合获得的（聚）异氰酸酯，所述单体选自以下单体：

[0175] -1,6- 六亚甲基二异氰酸酯，

[0176] -1,12- 十二烷二异氰酸酯，

[0177] - 环丁烷 -1,3- 二异氰酸酯，

[0178] - 环己烷 -1,3- 和 / 或 -1,4- 二异氰酸酯，

[0179] -1- 异氰酸根合 -3,3,5- 三甲基 -5- 二异氰酸根合甲基环己烷（异佛尔酮二异氰酸酯，IPDI），

[0180] - 异氰酸根合甲基亚辛基二异氰酸酯 (TTI)，

[0181] -2,4 和 / 或 2,6- 六氢甲苯二异氰酸酯 (H_6 TDI)，

[0182] - 六氢 -1,3- 和 / 或 -1,4- 亚苯基二异氰酸酯，

[0183] - 全氢化 2,4'- 和 / 或 4,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯 (H_{12} MDI)，并且一般地芳族氨基前体或全氢化氨基甲酸酯，

[0184] - 二 - 异氰酸根合甲基环己烷（特别是 1,3 和 1,4) (BIC)，

[0185] - 二 - 异氰酸根合甲基降莰烷 (NBDI)，

[0186] -2- 甲基五亚甲基二异氰酸酯 (MPDI)，

[0187] - 四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯 (TMXDI)，

[0188] - 赖氨酸二异氰酸酯以及赖氨酸二或三异氰酸酯的酯 (LDI 或 LTI)，

[0189] -2,4- 和 / 或 2,6- 甲苯二异氰酸酯，

[0190] - 二苯基甲烷 -2,4'- 和 / 或 -4,4'- 二异氰酸酯 (MDI)，

[0191] -1,3- 和 / 或 1,4- 亚苯基二异氰酸酯，

[0192] - 三苯基甲烷 -4,4',4''- 三异氰酸酯，和

[0193] -MDI 或 TDI 的低聚物。

[0194] 均缩聚产物是由以上所列的异氰酸酯单体之一与其自身缩合得到的产物。杂缩

聚产物是由以上所列单体中的两种或更多种之间和 / 或任选地与一种或多种具有活泼氢 (hydrogène mobile) 的化合物 (例如醇、二醇和其它类似的化合物) 缩合得到的产物。

[0195] 本发明的组合物中所含的聚异氰酸酯也可以是由单独使用的或与脂族化合物混合的芳族异氰酸酯得到的聚异氰酸酯衍生物。

[0196] 然而, 这些芳族衍生物的使用在量的方面受限, 并且不是优选的方案, 因为这通常导致当老化时可发生退色 (通常是发黄) 的涂料, 尤其是如果该涂料暴露于高度的紫外辐射下, 例如太阳紫外辐射下。

[0197] 芳族异氰酸酯的非限制性的实例包括:

[0198] -2,4- 和 / 或 2,6- 甲苯二异氰酸酯,

[0199] -二苯基甲烷 -2,4'- 和 / 或 -4,4'- 二异氰酸酯 (MDI),

[0200] -1,3- 和 / 或 1,4- 亚苯基二异氰酸酯,

[0201] -三苯基甲烷 -4,4',4''- 三异氰酸酯, 和

[0202] -MDI 或 TDI 的低聚物。

[0203] 也可以使用这些 (环状) 脂族和 / 或芳族聚异氰酸酯的混合物。

[0204] 本发明中可使用的非掩蔽异氰酸酯化合物的粘度在很宽的粘度范围内, 这由可以使用的聚异氰酸酯化合物的结构确定。该粘度在 100% 的固含量的情况下在 25°C 下通常大于 10mPa. s, 优选在 100% 的固含量的情况下在 25°C 下大于 100mPa. s。

[0205] Rhodia 公司的产品的粘度通过实例给出, 例如具有在 25°C 下约 600mPa. s \pm 150mPa. s 的粘度的 **Tolonate[®]** HDT-LV2, 或者具有在 25°C 下约 2400mPa. s \pm 400mPa. s 的粘度的 **Tolonate[®]** HDT, 或者具有在 25°C 下约 9000mPa. s \pm 2000mPa. s 的粘度的 **Tolonate[®]** HDB, 或者在 100% 的固含量的情况下具有在 25°C 下约 20000mPa. s 的粘度或者在于乙酸正丁酯中的 90% 的固含量的情况下具有在 25°C 下约 2000mPa. s 的粘度的 **Tolonate[®]** HDT HR。

[0206] 某些聚异氰酸酯化合物在 100% 的固含量情况下为固体。例如, 在 IPDI 异氰脲酸酯三聚体或 IPDI 二聚体的情况下就是如此。这些化合物中的某些在有机溶液中的粘度通过实例给出: 因而, 对于具有在 **Solvesso[®]** 100 中的 70% 固含量的配制剂, **Tolonate[®]** IDT 70 S (IPDI 异氰脲酸酯三聚体) 具有在 25°C 下约 1700mPa. s \pm 600mPa. s 的粘度, 对于具有在乙酸正丁酯中的 70% 固含量的配制剂, **Tolonate[®]** IDT 70B (IPDI 异氰脲酸酯三聚体) 具有在 25°C 下约 600mPa. s \pm 300mPa. s 的粘度。

[0207] 由脂族特别是非环状二异氰酸酯单体 (优选 HDI) 得到的均缩合和 / 或杂缩合产物是优选的, 这是因为它们赋予涂料高的耐崩裂性的能力。

[0208] 本发明还涉及如上定义的组合物, 其中该 (聚) 异氰酸酯是具有至少 2 并且不超过 20 的异氰酸酯官能团平均官能度的 (聚) 异氰酸酯, 该平均官能度优选为 2.2 至 10, 有利地为 2.5 至 6 并且更优选 2.75 至 5。

[0209] 已观察到, 当 (聚) 异氰酸酯的异氰酸酯官能团的平均官能度增加时, 涂料的耐崩裂性和硬度改善; 该现象在修整操作的情况下特别显著。

[0210] 在本发明范围内, 通过下式定义异氰酸酯官能团的平均官能度 $f(iNCO)$:

$$[0211] \quad f(iNCO) = \frac{Mn \times [iNCO]}{42 \times 100}$$

[0212] 其中 :Mn 代表通过凝胶渗透获得的数均分子量, 并且

[0213] [iNCO] 代表异氰酸酯官能团的浓度, 以克 /100 克表示。

[0214] 根据本发明的组合物中存在的 (聚) 异氰酸酯可以以掩蔽形式存在, 即异氰酸酯官能团不是游离的, 而是通过如下定义的掩蔽剂或掩蔽剂的混合物而掩蔽。对于制备单组分类型的涂料配制剂 (1K 配制剂), 掩蔽的 (聚) 异氰酸酯组合物的使用是尤其优选的,。

[0215] 在本说明书中, 掩蔽的 (聚) 异氰酸酯应当理解为其中至少 50%, 优选 80%, 有利地 90%, 更优选全部的异氰酸酯官能团被掩蔽的 (聚) 异氰酸酯。

[0216] 暂时地或永久地保护异氰酸酯官能团的掩蔽剂或掩蔽剂的混合物是这样的化合物: 它具有至少一种带有不稳定氢的官能团, 通常为带有不稳定氢的一种官能团, 优选带有不稳定氢的单个官能团, 并且该化合物具有对于异氰酸酯官能团的反应性。带有不稳定氢的该官能团可以具有与酸 [包括醇官能团的氢 (“醇” 在本说明书中应当理解为酚和醇)] 的电离或与碱的相关酸 (通常含氮) 对应的 pKa 值。

[0217] 更具体地说, 为了优化本发明的结果, 带有一个或多个不稳定氢的官能团的所述 pKa (或者, 如果可以确定其中的多个, 为其中之一) 为至少 4, 有利地为 5, 优选 6, 并且不超过 14, 有利地为 13, 优选 12, 并且更优选 10。然而, 内酰胺必须除外, 它们的 pKa 大于这些值并且它们构成可能的掩蔽剂, 尽管它们对于本发明不是优选的。

[0218] 当异氰酸酯官能团由掩蔽剂暂时保护并且在配制的体系的储存条件下不与具有活泼氢的化合物的羟基官能团 (尤其是多元醇) 反应, 而是随后在炉中的热交联反应过程中被释放时, 该掩蔽剂称为暂时掩蔽剂。

[0219] 释放的异氰酸酯官能团然后与具有活泼氢的官能团或多元醇反应物反应, 以便产生氨基甲酸乙酯键并形成聚氨酯网络, 它形成涂料的一部分。暂时掩蔽剂或者作为易挥发的有机化合物与配制剂中的大部分溶剂一起去掉, 或者保留在膜中, 或者当该配制剂含有氨基塑料树脂时与该氨基塑料树脂反应。

[0220] 可以提及的本发明的暂时掩蔽剂的非限制性实例为羟基胺衍生物例如羟基琥珀酰亚胺, 以及脲例如甲基乙基酮脲, 脲衍生物例如吡咯, 三唑衍生物, 咪唑衍生物, 酚衍生物等, 酰胺衍生物例如酰亚胺和内酰胺, 受阻胺例如 N- 异丙基 -N- 苄基胺, 以及丙二酸或酮酯和氧脲酸酯。这些化合物可以任选地带有取代基, 尤其是烷基链。

[0221] 为了确定以上定义的 pKa 值, 可以参见 “The determination of ionization constants, a laboratory manual” (电离常数的确定, 实验室手册), E. P. Serjeant 的 A. Albert ;Chapman and Hall Ltd, 伦敦。

[0222] 对于掩蔽剂的名单, 可以参见 Z. Wicks (Prog. Org. Chem. , 1975, 3, 73 和 Prog. Org. Chem. , 1989, 9, 7) 和 Petersen (Justus Liebigs, Annalen der Chemie 562, 205, (1949)。

[0223] 优选的暂时掩蔽剂为甲基乙基酮脲 (也称为 MEKO)、3,5- 二甲基吡唑 (也称为 DMP)、2 或 4 烷基咪唑、丙二酸二烷基酯、环 β - 酮酯、胺、受阻胺和己内酰胺。

[0224] 本发明不仅限于暂时掩蔽剂, 而是也可以使用所谓的永久掩蔽剂。它们的特征在于异氰酸酯官能团由掩蔽剂保护, 并且在配制的体系的储存条件下或者在炉中的热交联反应过程中不与具有活泼氢的化合物的羟基官能团 (尤其是多元醇) 反应。

[0225] 因此,异氰酸酯官能团在通过炉中的固化而进行的交联反应时不复原并且保持掩蔽状态,所述掩蔽的官能团因此能够在炉中在交联条件下与氨基塑料树脂(三聚氰胺、苯并胍胺等)的羟甲基(-N-CH₂-OH)或烷氧基烷基(-N-CH₂-O-烷基)官能团反应,该反应在酸性催化剂(优选磺酸催化剂)或该催化剂的潜在前体(它可以是磺酸的季铵盐)的存在下进行。

[0226] 在某些情况下,根据本发明的涂料组合物中存在的表面活性剂可以充当催化剂,尤其是当表面活性剂是阴离子类型的并且包含磷原子时。

[0227] 用于永久地保护异氰酸酯官能团的掩蔽剂通常是具有羟基或巯基官能团(优选单官能官能团)的化合物,例如羟基(环)烷烃,例如甲醇、丁醇、环己醇、2-乙基己醇,或者具有羧酸官能团的化合物,例如丙酸、新戊酸和苯甲酸。这些化合物可以任选地带有一个或多个取代基。

[0228] 这些所谓的“永久”掩蔽剂也可以是由包含至少一个可交联官能团的化合物掩蔽的异氰酸酯官能团,所述可交联官能团能够通过UV辐射聚合。可提及的“永久”掩蔽剂的实例为丙烯酸羟基烷基酯或甲基丙烯酸羟基烷基酯。

[0229] 在某些情况下,也可以使用(通常以有限的量)二官能或多官能的临时掩蔽剂,该掩蔽剂包含能够产生暂时和/或永久掩蔽的异氰酸酯官能团的官能团。然而,这不是优选的,因为掩蔽的聚异氰酸酯化合物很快地表现出高粘度,并且异氰酸酯官能团(NCO)的官能度越高,该作用越显著。

[0230] 优选地,在如上定义的组合物中,表面活性剂体系和(聚)异氰酸酯之间的质量比为3至30%,优选5至25%,并且有利地为5至20%。

[0231] 这些值使得可以得到适用于预期的多种应用的乳液。

[0232] 有利地,根据本发明的组合物可以还含有溶剂,相对于通过表面活性剂体系和(聚)异氰酸酯形成的混合物的量,溶剂的量为小于50重量%,优选小于40重量%,该溶剂选自酯、醚、乙缩醛、环状或线性的碳酸酯、内酯、二醇或丙二醇醚以及N-烷基酰胺。

[0233] 在该实施方案中使用溶剂以降低起始的聚异氰酸酯的粘度。

[0234] 为了使用诸如IPDT的化合物,该含量的溶剂是尤其必要的,所述化合物在环境温度下是固体并且以配制剂的形式使用。

[0235] 将溶剂的含量最小化以便避免含过多COV(挥发性有机化合物)的组合物。

[0236] 本发明还涉及如上定义的通过热处理可交联的组合物,该组合物进一步包含至少一种带有至少一个具有活泼氢的官能团的化合物,并在必要时包含至少一种有机溶剂,所述具有活泼氢的官能团选自伯羟基或仲羟基官能团、酚官能团、伯胺和/或仲胺官能团、羧酸官能团和SH官能团。

[0237] 如上定义的组合物优选包含:

[0238] -10重量%至60重量%的(聚)异氰酸酯,基于不含溶剂的组合物的总重量(干重量%);

[0239] -0.25重量%至12重量%的表面活性剂,基于不含溶剂的组合物的总重量(干重量%);

[0240] -30重量%至80重量%的带有至少一个具有活泼氢的官能团的化合物,基于不含溶剂的组合物的总重量(干重量%);和

[0241] -0 重量%至 30 重量%的有机溶剂,基于组合物的总重量。

[0242] 以上定义的组合物可以有利地进一步包含至少一种三聚氰胺-醛(特别是三聚氰胺-甲醛)和/或脲-醛(特别是脲-甲醛)或苯并胍胺和/或其烷氧基烷基衍生物类型的氨基塑料树脂(“氨基塑料”(aminoplast)树脂)。

[0243] 根据一种优选实施方案,如上定义的组合物中的氨基塑料树脂的量为 15 重量%至 25 重量%,基于不含溶剂的组合物的总重量(干重量%)。

[0244] 根据本发明的组合物还包含三聚氰胺-甲醛和/或脲-甲醛和/或苯并胍胺-甲醛类型的氨基塑料(aminoplastic)或氨基塑料(aminoplast)类型树脂。这些聚合物是已知的,并且关于其合成的细节给予以上引用的文献中,尤其是在 Stoye 和 Freitag 的书的第 6.2 章第 102 页中。

[0245] 这些氨基塑料树脂尤其在 100 至 180°C 的温度下与在炉中的交联反应过程中在先产生或形成的聚氨酯网络的氨基甲酸乙酯官能团反应,这是由于游离的异氰酸酯官能团与任选地由多元醇或聚异氰酸酯携带的真正的氨基甲酸酯官能团($R-O-C(=O)-NH_2$)或多元醇的羟基官能团的反应。

[0246] 这些三聚氰胺与氨基甲酸乙酯官能团或真正的氨基甲酸酯官能团($R-O-C(=O)-NH_2$)的交联反应是已知反应,它通常由强酸例如对甲苯磺酸或萘磺酸催化,或者由所述酸催化剂的潜在形式即所述强酸的季铵盐催化。可以参见以上引用的书目,以获得关于这些氨基塑料树脂及其合成的更完全的信息。

[0247] 一种或多种氨基塑料树脂在本发明的涂料组合物中的存在对于中间涂层(或“base coat”)的形成是特别有利的,并且对于面漆(或“top coat”)的形成通常不是必需的,尽管这不排除在本发明范围之外。

[0248] 本发明还涉及如上定义的组合物,其中带有至少一个具有活泼氢的官能团的化合物是含有至少两个羟基(醇或酚)官能团和/或巯基官能团和/或伯胺或仲胺官能团并且/或者含有羧酸官能团并且/或者含有环氧或碳酸酯类型的前体官能团(它通过与合适的亲核试剂的反应而释放羟基官能团)的聚合物。

[0249] 优选地,这些化合物选自多元醇,它可以单独使用或以混合物形式使用。

[0250] 可以提及的这些化合物的实例为分散体中的多元醇或聚氨酯、聚胺、聚硫醇、聚己内酯、聚碳酸酯或聚酸。这些聚合物可以任选地含有具有活泼氢的多个官能团。也可以使用这些聚合物的混合物。通常,选自聚酯、聚丙烯酸酯、聚己内酯、聚碳酸酯、聚醚或其混合物的多元醇是优选的。

[0251] 聚酯或丙烯酸类多元醇或聚氨酯多元醇将有利地用于暴露于户外环境的涂料中。

[0252] 也可以使用归类为胶乳的多元醇组合物。这些化合物通常通过含有烯基官能团(例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯基类等)的化合物的自由基聚合获得。

[0253] 在本发明的范围内,也可以将酸和胺的盐加入带有具有活泼氢的键的化合物中(多元醇、聚胺、聚羧酸和聚硫醇),然后将聚异氰酸酯加入之前制备的混合物中。

[0254] 更优选地,以上定义的组合物的特征在于带有至少一个具有活泼氢的官能团的化合物是选自丙烯酸类聚合物或聚酯或聚氨酯的多元醇。

[0255] 为了涂层的柔韧性,特别是对于“底漆”涂层,优选使用聚酯多元醇或氨基甲酸乙酯聚酯。通常,使用两种聚酯或氨基甲酸乙酯聚酯树脂的混合物,一种树脂的特征在于“硬”

的性质而另一种在于“软”或“弹性”性质。聚酯的硬或软的性质由其合成过程中使用的单体的性质赋予。

[0256] “硬”聚酯将因而通过选择芳族和 / 或环脂族和 / 或高度支化的酸或醇单体而获得。可以提及的这种单体的实例为邻苯二甲酸酐或环己烷二醇或 2,2,4-三甲基戊烷二醇。

[0257] “软”聚酯通过选择线性的低支化脂族单体,例如己二酸或 1,4-丁烷二醇或 1,6-己烷二醇,或者在其结构中含有杂原子的单体例如二乙二醇或聚乙二醇,而获得。然而,后者是不期望的,因为这些化合物表现出在对紫外辐射的稳定性方面的弱点。

[0258] 聚酯多元醇是工业产品,它们的合成被广泛记载并且是本领域技术人员已知的。为了得到更多细节,可以参见以下文献:Gottfried W.Ehrenstein 和 Fabienne Montagne 的“Matériaux polymères, structure, propriétés et applications”(聚合物材料:结构、性能与应用),由 Hermès Science 出版于 2000 年;Michael Szycher 的“Handbook of Polyurethanes”(聚氨酯手册),由 CRC 出版社出版于 1999 年;D.Stoye 和 W.Freitag 的“Resins for coatings, Chemistry, Properties and Applications”(用于涂料的树脂:化学、性能和应用),由 Hanser 出版于 1996 年,以及上述的 Eurocoat 97 文章。也可以参见提供多元醇的公司的商品目录,特别是 AKZO NOBEL RESINS 出版于 2001 年 2 月的标题为“Specialty Resins, creating the solution together”的书。

[0259] 以上定义多元醇有利地具有至少 2,通常 2 至 100,并且优选 2 至 30 的具有活泼氢基团的官能度。

[0260] 根据另一种有利的实施方案,多元醇具有 2 至 25,优选 2 至 10 的 OH 官能度。

[0261] 通常,对于目标应用,太高的 OH 官能度将导致太“硬”的化合物。因此,优选使用具有小于 15,优选小于 10 的较低官能度的聚酯多元醇。

[0262] 每个聚合物链的羟基官能团的平均官能度的定义给予例如 Ben Van Leeuwen 的标题为“High solids hydroxy acrylics and tightly controlled molecular weight”(高固体羟基丙烯酸树脂和严格控制分子量)的文章中,它出现在 Eurocoat 1997 会议文集(pp 505-515)的 507 页中。

[0263] 该平均官能度 F(OH) 使用以下等式计算:

$$[0264] \quad F(\text{OH}) = \text{OH 数} \times \text{Mn} / 56100$$

[0265] 其中:

[0266] F(OH) 代表羟基官能团的平均官能度;

[0267] OH 数代表以 mg KOH(氢氧化钾)每克聚合物表示的羟基官能团值;并且

[0268] Mn 代表聚合物的数均分子量,通过凝胶渗透色谱(GPC)确定,与聚苯乙烯标样对比。

[0269] 本发明还涉及如上定义的组合物,其特征在于带有至少一个具有活泼氢的官能团的化合物的数均分子量为 100 至 100,000。

[0270] 根据一种优选实施方案,以上定义的组合物包含这样的多元醇:它是具有 500 至 10,000,优选 600 至 4000 的数均分子量的聚酯多元醇。

[0271] 在某些情况下,也可以使用可赋予涂层更大的硬度的多元醇或聚丙烯酸多元醇的混合物。根据是否使用芳族和 / 或环脂族和 / 或高度支化性的单体以用于“硬”的性质以及主要为脂族性的单体以用于“软”的性质,这些多元醇可以为“硬”的或“软”的。

[0272] 丙烯酸多元醇的合成也是本领域技术人员已知的,并且可以参见上述书籍以得到关于其合成的细节。

[0273] 丙烯酸多元醇的数均分子量通常为 134 至 50,000,优选 500 至 25,000,有利地为 1000 至 15,000。

[0274] 羟基官能团值通常为 10 至 750mg KOH 每克聚合物,优选 15 至 500mgKOH 每克聚合物。

[0275] 对于丙烯酸多元醇的实例,可以参见上述 Eurocoat 97 文章的第 515 页,其中给出了某些丙烯酸多元醇的特征,这些实例是非限制性的。

[0276] 也可以使用超支化的多元醇,它通常特征在于比线性多元醇更大的官能度,但是这些产品不是优选的,这是因为这些产品的高粘度。

[0277] 如果希望将性能细分,也可以使用结构化的或嵌段的多元醇。然而,这些产品通常更昂贵,仅用于产生特定的性能。这些化合物例如流变剂或者颜料分散助剂。

[0278] 通常,对于本发明的要求,异氰酸酯官能团/具有活泼氢的官能团之比为 3 至 0.5,优选 1.5 至 0.8。特别是,当具有活泼氢的化合物是多元醇时,异氰酸酯官能团/羟基官能团之比为 3 至 0.5,优选 1.5 至 0.8。

[0279] 本发明还涉及以上定义的组合物的制备方法,其包括将酸、胺和(聚)异氰酸酯混合的步骤。

[0280] 当胺是伯胺或仲胺时,优选避免其单独与异氰酸酯存在,因为它可以反应并产生脲。

[0281] 当使用仲胺或伯胺时,优选在添加聚异氰酸酯之前进行中和步骤,以便避免 NCO 基团与胺之间的不期望的反应。如果使用叔胺,可以任选地将胺与聚异氰酸酯混合,然后通过加入酸部分进行中和步骤。

[0282] 本发明还涉及以上定义的组合物的制备方法,其包括将在水中的 pKa 值小于 5 的酸、带有至少一个氧化烯官能团的胺和(聚)异氰酸酯混合的步骤。

[0283] 本发明还涉及以上定义的组合物的制备方法,其中表面活性剂的胺是伯胺或仲胺,所述方法的特征在于其包括将酸与胺混合的步骤,然后是加入(聚)异氰酸酯的步骤。

[0284] 本发明还涉及以上定义的组合物的制备方法,其中表面活性剂的胺是叔胺,所述方法的特征在于其包括将酸与胺混合的步骤,然后是加入(聚)异氰酸酯的步骤,或者在于其包括将胺与(聚)异氰酸酯混合的步骤,然后是加入酸的步骤。

[0285] 本发明的制备方法在优选 5 至 100°C 的温度下进行,有利地在 15 至 60°C 的温度下进行,更优选在 20 至 50°C 的温度下进行,优选在惰性气氛中进行并避免引入水。通常优选在环境温度下进行,但是由于与粘稠的聚异氰酸酯配制剂相关的特定原因,可以在高于环境温度的温度下进行。

[0286] 本发明还涉及涂布的基底的生产方法,其特征在于它包括向基底上涂布以上定义的通过热处理可交联的组合物的步骤,以及通过热处理使所述组合物交联的步骤。

[0287] 根据一种有利的实施方案,以上定义的方法的特征在于在高于 0°C,优选接近环境温度的温度下进行交联,并且有利地通过 60°C 至 300°C,优选高于 80°C 并且低于 300°C,有利地为 100°C 至 200°C 下的热处理来进行,进行的时间长度为几秒钟至几小时。

[0288] 上述可交联的组合物可以用作第一涂层(用于原始装置的涂料的制备)或者用作

第二涂层,尤其是用作涂料的第一层的硬化剂,或者用于修整操作。

[0289] 本发明还涉及通过以上定义的方法可获得的经涂布的基底。

[0290] 该基底可以是任何类型的,并且通常是金属基底,例如铝或钢,特别是不锈钢。该基底也可以是由塑料制成的基底,即热塑性或热固性聚合物材料,在必要时包含填料,例如增强填料,例如玻璃纤维、碳纤维等。

[0291] 由于上述涂料赋予的性能,必要时经涂布的基底可以折叠、模制或挤压。如此涂布的基底具有出色的耐崩裂性以及出色的耐压力洗涤性(甚至在高压下),尤其是在由塑料制成的基底的情况下。

[0292] 其它添加剂化合物可以添加到涂料配制剂中,从而尤其便于实施或保护或修饰。为此目的,可以提及防沫剂、颜料或着色剂,或者赋予耐刮擦性或耐涂写性的添加剂。这种类型的添加是本领域技术人员或涂料配制人员公知的,他们将根据应用所要求的性能而调整用量。

[0293] 这些新的化合物的应用领域为黏合剂,油漆和清漆,胶水,用于处理织物或矿物、有机或有机-矿物纤维、水泥或墙壁的产品。待处理的基底为木材、金属、织物、多种纤维素、无机化合物、玻璃。

具体实施方式

[0294] 实施例

[0295] 以下实施例中使用的**TOLONATE®** HDT 是基于六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的聚异氰酸酯,其特征基本在于存在异氰脲酸酯环,并且在较低的程度存在缩二脲官能团和二聚体环(二氮杂环丁烷二酮)。它的异氰酸酯官能团含量为约 22 重量% ±0.5 重量%,并且其在 25°C 的粘度为 2000 至 2800mPa. s。

[0296] **RHODOCOAT®** X-EZM 502 是基于六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的可水分散的聚异氰酸酯,其特征基本在于存在异氰脲酸酯环,并且在较低的程度存在缩二脲官能团和二聚体环(二氮杂环丁烷二酮)。它的 NCO 含量为约 18.4%,并且其在 25°C 的粘度为约 3600mPa. s。

[0297] 实施例 1:表面活性盐的合成

[0298] 将来自 Huntsmann 的 30g 十二烷基苯磺酸 NANSSA 和来自 Huntsmann 的 67g Jeffamine XTJ 581 相继引入三颈反应器中。发生放热反应。搅拌 1 小时。使混合物恢复到环境温度,然后用该产物制备可水分散的聚异氰酸酯组合物。

[0299] 实施例 2-10:其它表面活性盐的制备

[0300] 遵循实施例 1 的程序,使用 1/1 的酸/碱摩尔比。

[0301]

实施例	酸	碱
2	磷酸二(2-乙基己基)酯 (Acros)	Jeffamine XTJ 581 Huntsmann

3	磷酸二(十二烷基)酯 (Acros)	Jeffamine XTJ 581 Huntsmann
4	膦酰基丙基化合物 *	Jeffamine XTJ 247 Huntsmann
5	磷酸二丁酯 (Acros)	Jeffamine XTJ 581 Huntsmann
6	对甲苯磺酸 (Acros)	Jeffamine XTJ 581 Huntsmann
7	磷酸二丁酯 (Acros)	Jeffamine XTJ 247 Huntsmann

[0302]

8	磷酸二(2-乙基己基)酯 (Acros)	Surfonamine L 100
9	磷酸二(十二烷基)酯 (Acros)	Surfonamine L 100
10	十二烷基苯磺酸 (Acros)	Jeffamine XTJ 581 Huntsmann

[0303] * “膦酰基丙基化合物” = 对应于膦酰基丙基四聚乙二醇的甲基醚的化合物, 它对应于以下结构: $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_4-\text{C}_3\text{H}_7-\text{P}(=\text{O})-(\text{OH})_2$

[0304] 实施例 11: 可水分散的聚异氰酸酯组合物的制备

[0305] 将来自 RHODIA 的 100g TOLONATE HDT 和来自实施例 1 的 20g 表面活性盐相继加入装有搅拌装置的带夹套的三颈反应器中。

[0306] 将该产物在环境温度下搅拌一小时, 然后置于烧瓶中。

[0307] CDCL₃ 介质中的 ¹H 和 ¹³C NMR 分析确认了混合物的结构。

[0308] 红外光谱确认了

[0309] - 醚波段 (1110-2850 和 949cm⁻¹)

[0310] - 在对位磺化的芳族化合物 (1238-1034-1009- 和 866cm⁻¹)

[0311] - 伯胺盐 (3100cm⁻¹)

[0312] - 异氰酸酯波段 (1689cm⁻¹) 和二聚体 (1767cm⁻¹) 和 NCO 官能团 (2250cm⁻¹) 的存在。

[0313] 实施例 12 至 24: 可水分散的聚异氰酸酯组合物的制备

[0314] 遵循实施例 11 的程序,使用实施例 2 至 10 的盐。

[0315] 也可以在组合物中使用 Rhodocoat X-EZM 502 代替 tolonate HDT。

[0316]

实施例	起始表面活性剂 (TA)- 实施例	重量%, Rhodocoat X-EZM 502	重量%, TA	重量%, Tolonate HDT
12	2	0	20	80
13	2	0	10	90
14	2	50	5	45
15	5	50	5	45
16	5	0	10	90
17	5	0	10	90
18	5	50	5	45
19	1	50	5	45
20	1	0	10	90
21	4	0	10	90

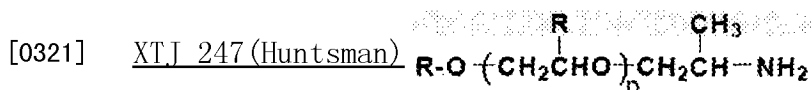
[0317]

22	4	0	10	90
23	4	50	5	45
24	4	50	5	45

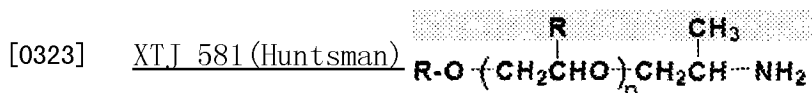
[0318] 自乳化能力的评价

[0319] 使用的各种胺的亲水 / 疏水性质和组成是重要的。

[0320] 优选使用以下胺：



[0322] R = C₁₂-C₁₄基团, 环氧乙烷 / 环氧丙烷之比 = 9/2



[0324] R = CH₃, 环氧乙烷 / 环氧丙烷之比 = 12/2

[0325] 通过用来自 Cytec 的丙烯酸类多元醇 Macrynal 6299 (4.2% OH) 制备配制剂, 对表

面活性组合物进行评价。使用的 NCO/OH 之比为 1.4。

[0326] 用手借助抹刀将这些化合物混合。

[0327] 将自乳化从 1 到 5 评级,“1”表示在不到一分钟内获得均匀混合物,而“5”对应于非均匀混合物。

[0328] 然后将组合物涂布于玻璃片上,并且在受控的条件下(温度 = 23°C,相对湿度 = 50%)干燥 24 小时后评价目视外观。

[0329] “1”对应于均匀且有光泽的膜,“5”对应于具有多个缺陷例如去湿(démouillage)的膜。

[0330]

实施例	阴离子部分	阳离子部分	重量%, Rhodocoat X-EZM 502	重量%, TA	重量%, Tolonate HDT	混合的 容易性	膜的 外观
12	磷酸二(2-乙基己基)酯	XTJ 581	0	20	80	3	3
13	磷酸二(2-乙基己基)酯	XTJ 581	0	10	90	1	2
14	磷酸二(2-乙基己基)酯	XTJ 581	50	5	45	1	1
15	磷酸二丁酯	XTJ 581	50	5	45	1	1
16	磷酸二丁酯	XTJ 581	0	10	90	1	2
17	磷酸二丁酯	XTJ 581	0	10	90	1	1
18	磷酸二丁酯	XTJ 581	50	5	45	1	1
19	十二烷基苯磺酸	XTJ 581	50	5	45	1	1
20	十二烷基苯磺酸	XTJ 581	0	10	90	1	1

[0331]

21	3-膦酰基丙基醇 乙氧基化十六烷基醚-4 EO	XTJ 247	0	10	90	1	2
22	3-膦酰基丙基醇 乙氧基化十六烷基醚-4 EO	XTJ 247	0	10	90	1	2

23	3- 膦酰基丙基醇 乙氧基化十六烷 基醚 -4 EO	XTJ 247	50	5	45	1	2
24	3- 膦酰基丙基醇 乙氧基化十六烷 基醚 -4 EO	XTJ 247	50	5	45	1	1