(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118401583 A
(43)申请公布日 2024.07.26

(21)申请号 202280082969.0
(22)申请日 2022.12.05
(30)优先权数据
21214828.2 2021.12.15 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.14
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/084474 2022.12.05
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/110504 EN 2023.06.22
(71)申请人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国莱茵河畔路德维希港
(72)发明人 F·卢卡斯 H·谢弗
(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
专利代理师 杨月 侯婧
(51)Int.Cl.
C08G 18/80(2006.01)
C08G 18/28(2006.01)
C08G 18/79(2006.01)

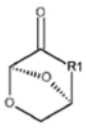
权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

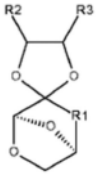
具有改进性能的可水乳化的异氰酸酯

(57)摘要

混合物包含a)至少一种多异氰酸酯,b)至少一种多异氰酸酯b1)与至少一种化合物b2)的至少一种反应产物,该化合物b2)具有至少一个对异氰酸酯不呈反应性的亲水基团(基团A)和正好一个对异氰酸酯呈反应性的基团(基团B),和c)至少一种式(I)或(II)的溶剂,其中-R1-为-CH2-CH2-或-CH=CH-,并且其中R2和R3相互独立地为相同或不同的H基团或脂族、环脂族、芳族或芳脂族C1-C10基团,其为饱和或不饱和的、直链或支链的,任选被来自氧、硫和氮的组的杂原子取代和/或间隔。



(I)



(II)

CN 118401583 A

1.一种混合物,包含

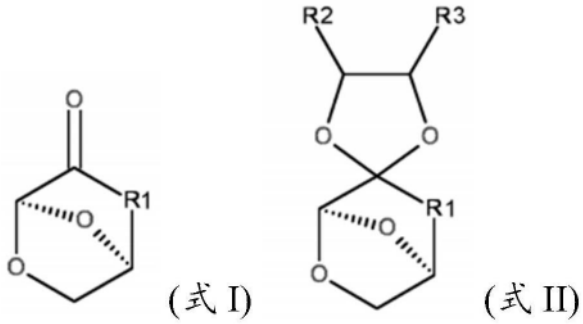
a)至少一种多异氰酸酯,

b)至少一种多异氰酸酯b1)与至少一种化合物b2)的至少一种反应产物,所述化合物b2)具有至少一个对异氰酸酯不呈反应性的亲水基团(基团A)和正好一个对异氰酸酯呈反应性的基团(基团

B)

和

c)至少一种式I或II的溶剂



(式 I) (式 II)

其中-R1-是-CH2-CH2-或-CH=CH-

并且

其中R2和R3相互独立地为相同或不同的H基团或脂族、环脂族、芳族或芳脂族C1-C10基团,其为饱和或不饱和的、直链或支链的,任选被来自氧、硫和氮的组的杂原子取代和/或间隔。

2.根据权利要求1所述的混合物,其中组分c)是至少一种式I的溶剂。

3.根据权利要求1或2所述的混合物,其中R1为-CH2-CH2-。

4.根据权利要求1所述的混合物,其中组分(c)选自由二氢左旋葡萄糖酮、左旋葡萄糖酮和螺[6,8-二氧杂二环[3.2.1]辛烷-4,2'-[1,3]二氧戊环]衍生物组成的组。

5.根据前述权利要求中任一项所述的混合物,其中所述至少一种溶剂c)具有0.5×10^{-12}至5×10^{-12}的^{14}C:^{12}C同位素比。

6.根据前述权利要求中任一项所述的混合物,其中所述至少一种溶剂c)衍生自纤维素。

7.根据前述权利要求中任一项所述的混合物,其中基团(A)是离子基团和/或可转化成离子基团的基团。

8.根据权利要求7所述的混合物,其中所述基团(A)是磺酸基团。

9.根据权利要求7或8所述的混合物,其中所述基团(A)的含量为每kg组分a)和b)0.1mol至3mol。

10.根据权利要求1至6中任一项所述的混合物,其中所述基团(A)为非离子基团。

11.根据权利要求10所述的混合物,其中所述基团(A)是聚亚烷基醚基团。

12.根据权利要求10或11所述的混合物,其中所述基团(A)是聚乙烯醚基团。

13.根据权利要求10至12中至少一项所述的混合物,其中所述基团(A)的含量为0.1重量%至30重量%,基于所述组分a)和b)计。

14.根据权利要求1至13中至少一项所述的混合物,其中多异氰酸酯(a)为脂族多异氰

酸酯。

15.根据权利要求1至14中至少一项所述的混合物,其中所述多异氰酸酯(a)的官能度大于2。

16.根据权利要求1至15中至少一项所述的混合物,其中反应性基团是羟基、巯基、伯氨基或仲氨基或磷酸酯基团。

17.根据权利要求1至16中任一项所述的混合物,包含2重量%至70重量%的组分c),基于组分a)至c)的总和计。

18.根据权利要求1至17中任一项所述的混合物作为聚合物水分散体的添加剂的用途。

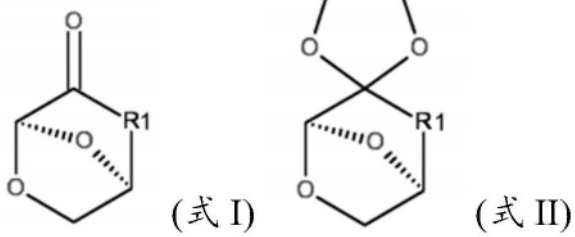
19.一种双组分涂料组合物,能够通过向聚合物水分散体添加包含以下的混合物获得:

a)至少一种多异氰酸酯,

b)多异氰酸酯b1)与至少一种化合物b2)的至少一种反应产物,所述化合物b2)具有至少一个亲水基团(基团A)和正好一个对异氰酸酯呈反应性的基团(基团B)

和

c)至少一种式I或II的溶剂



其中-R1-是-CH2-CH2-或-CH=CH-

并且

其中R2和R3相互独立地为相同或不同的H基团或脂族、环脂族、芳族或芳脂族C1-C10基团,其为饱和或不饱和的、直链或支链的,任选被来自氧、硫和氮的组的杂原子取代和/或间隔。

20.根据权利要求19所述的双组分涂料组合物,其中分散在所述聚合物水分散体中的聚合物是聚丙烯酸酯多元醇、聚酯多元醇和聚氨酯多元醇。

21.一种涂覆基材,能够使用根据权利要求19或20所述的双组分涂料组合物获得。

具有改进性能的可水乳化的异氰酸酯

[0001] 本发明特别涉及可水乳化的多异氰酸酯领域。可水乳化的多异氰酸酯通常作为交联剂添加到聚合物水分散体中并且本身广泛描述于文献中。水乳化性可以通过将多异氰酸酯与由多异氰酸酯和亲水性化合物反应而得到的反应产物混合来实现。

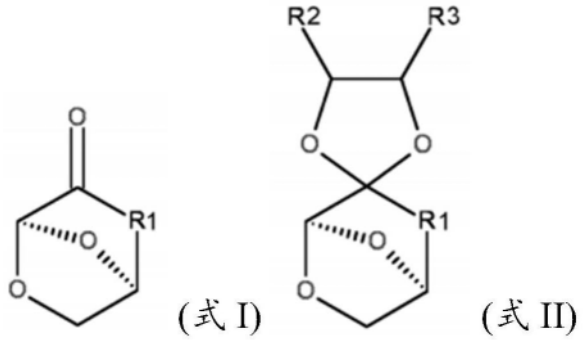
[0002] 本发明提供了混合物,其包含

[0003] (a)至少一种多异氰酸酯,

[0004] b)至少一种多异氰酸酯b1)与至少一种化合物b2)的至少一种反应产物,该化合物b2)具有至少一个对异氰酸酯不呈反应性的亲水基团(基团A)和正好一个对异氰酸酯呈反应性的基团(基团B)

[0005] 和

[0006] c)至少一种式I或II的溶剂

[0007] 

(式 I) (式 II)

[0008] 其中-R1-是-CH2-CH2-或-CH=CH-

[0009] 并且

[0010] 其中R2和R3相互独立地为相同或不同的H基团或脂族、环脂族、芳族或芳脂族C1-C10基团,其为饱和或不饱和的、直链或支链的,任选被来自氧、硫和氮的组的杂原子取代和/或间隔。

[0011] 本发明进一步涉及混合物作为添加剂用于聚合物水分散体和用于双组分涂料组合物的用途,双组分涂料组合物可通过将混合物加入聚合物水分散体中而获得。此外,本发明提供了可使用这样的双组分涂料组合物获得的涂覆基材。

[0012] 优选的实施方案可以在说明书中找到。优选的实施方案的组合在本发明的范围内。

[0013] 聚合物水分散体的使用性能可以通过添加多异氰酸酯来改进。

[0014] DE-A-3521618公开了包含聚醚基团并因此可水乳化的多异氰酸酯。在DE-A-3521618中,将例如乙酸乙酯、丙酮和甲基乙基酮作为有机溶剂添加到多异氰酸酯中。

[0015] 在EP 697424中,将碳酸酯和内酯作为溶剂添加到多异氰酸酯中以实现粘度的降低。

[0016] WO 07110425描述了可水乳化的多异氰酸酯和式$C(OR_1)_2(XR_3)R_2$的有机溶剂的混合物。

[0017] WO 9403516描述了在水或水/溶剂混合物中的多元醇和多异氰酸酯的混合物。根据WO 9403516,多异氰酸酯的亲水改性通常不是必需的,但作为可能的替代方案被指出。没

有描述用于多异氰酸酯的亲水改性的化合物。

[0018] US 0216407和US 0213404描述了聚酯树脂和多异氰酸酯的混合物。提及了多异氰酸酯的亲水改性,但没有描述用于该目的的化合物。

[0019] 本发明的一个目的是提供可以非常细地分散在聚合物分散体中的混合物。同时,可以向可水乳化的多异氰酸酯中添加溶剂,以便使该混合物在该混合物的高多异氰酸酯浓度下较不粘稠并且更容易搅拌到该聚合物水分散体中。

[0020] 因此,我们已经发现上述混合物、它们作为聚合物水分散体的添加剂的用途以及包含该混合物的相应双组分涂料组合物。

[0021] 该混合物包含至少一种多异氰酸酯作为组分a)。

[0022] 至少一种多异氰酸酯是指一种多异氰酸酯或不同组成的两种或更多种多异氰酸酯的混合物,优选一种多异氰酸酯。

[0023] 不言而喻,表述“一种多异氰酸酯”同样包括仅在其链长和/或单体在聚合物链中的排列方面不同的多异氰酸酯的混合物。

[0024] 至少一种多异氰酸酯可通过单体芳族、脂族和/或脂环族异氰酸酯,优选脂族和/或脂环族(在本文中简称为(环)脂族)异氰酸酯,特别优选脂族异氰酸酯的聚合来制备。

[0025] 芳族异氰酸酯是包含至少一个芳环体系的异氰酸酯,即纯芳族化合物或芳脂族化合物。前者是其中异氰酸酯基团直接结合到芳环体系上的异氰酸酯,而在后者的情况下,异氰酸酯基团结合到亚烷基上。但化合物还包含芳环体系,例如在α,α,α‘,α‘-四甲基亚二甲苯基-1,3-二异氰酸酯(TMXDI)中的情况。

[0026] 脂环族异氰酸酯是包含至少一个脂环族环体系的那些。

[0027] 脂族异氰酸酯是仅包含直链或支链的碳链的那些,即无环化合物。

[0028] 单体芳族、脂族和/或环脂族异氰酸酯在每种情况下可以是相同或不同的异氰酸酯。

[0029] 单体芳族、脂族和/或脂环族异氰酸酯优选是正好带有两个异氰酸酯基团的二异氰酸酯。然而,它们原则上也可以是具有一个异氰酸酯基团的单异氰酸酯。

[0030] 具有平均多于两个异氰酸酯基团的高级异氰酸酯原则上也是可能的。这种类型的合适化合物的示例是三异氰酸酯如三异氰酸酯基壬烷(triisocyanatononane)、2-异氰酸基乙基2,6-二异氰酸基己酸酯、2,4,6-三异氰酸酯基甲苯(2,4,6-triisocyanatotoluene)、三苯基甲烷三异氰酸酯或2,4,4’-三异氰酸酯基(二苯基醚)(2,4,4’-triisocyanato(diphenyl ether))或二异氰酸酯、三异氰酸酯和高级多异氰酸酯的混合物。

[0031] 单体芳族、脂族和/或脂环族异氰酸酯不具有显著的异氰酸酯基团与其自身的反应产物。

[0032] 单体芳族、脂族和/或脂环族异氰酸酯优选是具有4-20个碳原子的异氰酸酯。常规二异氰酸酯的示例是脂族二异氰酸酯如四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基1,5-二异氰酸酯、六亚甲基1,6-二异氰酸酯(1,6-二异氰酰基己烷)、八亚甲基二异氰酸酯、十亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、十四亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯的衍生物(例如2,6-二异氰酸己酸甲酯或乙酯)、三甲基己烷二异氰酸酯或四甲基己烷二异氰酸酯,脂环族二异氰酸酯如1,4-、1,3-或1,2-二异氰酸根合环己烷、4,4’-或2,4’-二(异氰酸根合环己

基)甲烷、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-(异氰酸根合甲基)环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯)、1,3-或1,4-二(异氰酸根合甲基)环己烷或2,4-或2,6-二异氰酸根合-1-甲基环己烷以及3-(或4-)、8-(或9-)二(异氰酸根合甲基)三环[5.2.1.02.6]癸烷异构体混合物,以及芳族二异氰酸酯如甲苯2,4-或2,6-二异氰酸酯及其异构体混合物、间或对亚二甲苯二异氰酸酯、2,4'-或4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷及其异构体混合物、亚苯基1,3-或1,4-二异氰酸酯、1-氯亚苯基2,4-二异氰酸酯、亚萘基1,5-二异氰酸酯、二亚苯基4,4'-二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合-3,3'-二甲基联苯、3-甲基二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合苯或二苯基醚4,4'-二异氰酸酯。

[0033] 特别优选六亚甲基-1,6-二异氰酸酯、1,3-二(异氰酸根合甲基)环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯和4,4'-或2,4'-二(异氰酸根合环己基)甲烷,非常特别优选异佛尔酮二异氰酸酯、五亚甲基1,5-二异氰酸酯和六亚甲基1,6-二异氰酸酯,特别是六亚甲基1,6-二异氰酸酯。

[0034] 还可以存在异氰酸酯的混合物。

[0035] 异佛尔酮二异氰酸酯通常作为混合物存在,即顺式和反式异构体的混合物,通常比率为约60:40至90:10(w/w),优选70:30至90:10。

[0036] 二环己基甲烷4,4'-二异氰酸酯同样可以作为各种顺式和反式异构体的混合物存在。

[0037] 作为二异氰酸酯,可以使用通过相应胺的光气化获得的二异氰酸酯以及不使用光气(即通过无光气方法)制备的那些。例如,根据EP-A-126299(US 4 596 678)、EP-A-126300(US 4 596 679)和EP-A-355 443(US 5 087 739),(环)脂族二异氰酸酯,例如六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HDI)、在亚烷基基团中具有6个碳原子的异构脂族二异氰酸酯、4,4'-或2,4'-二(异氰酸根合环己基)甲烷和1-异氰酸根合-3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯或IPDI)可通过使(环)脂族二胺与例如脲和醇反应以形成(环)脂族二氨基甲酸酯并将这些热离解成相应的二异氰酸酯和醇来制备。该合成通常在循环过程中并且任选地在N-未取代的氨基甲酸酯、碳酸二烷基酯以及从该反应过程中再循环的其他副产物的存在下连续地进行。以此方式获得的二异氰酸酯通常具有非常小或甚至不可测量比例的氯化反应产物,这例如在电子工业的应用中是有利的,但不限于此。

[0038] 有利的是,所用异氰酸酯的可水解氯的总含量小于200ppm,优选小于80ppm,特别优选小于30ppm,特别是小于20ppm,尤其是小于10ppm。这可以例如根据ASTM方法D4663-98来测量。然而,当然也可以使用具有更高可水解氯含量,例如至多500ppm的单体异氰酸酯。

[0039] 当然也可以使用通过(环)脂族二胺与例如脲和醇的反应和所得(环)脂族二氨基甲酸酯的离解获得的单体异氰酸酯与通过相应胺的光气化获得的二异氰酸酯的混合物。

[0040] 单体异氰酸酯可聚合成的至少一种多异氰酸酯通常具有以下特性:

[0041] 至少一种多异氰酸酯的平均NCO官能度通常为至少1.8并且可以为至多8,例如至多6,优选2-5,特别优选2.4-4。

[0042] 除非另有说明,聚合后以NCO=42g/mol计算的异氰酸酯基团的含量通常为5重量%-30重量%。

[0043] 至少一种多异氰酸酯优选选自以下化合物:

[0044] 1)一种或多种具有异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯,其衍生自芳族、脂族和/或环脂

族二异氰酸酯。此处特别优选相应的脂族和/或环脂族异氰酸根合异氰脲酸酯,特别是基于六亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯的那些。这里存在的异氰脲酸酯特别是三异氰酸根合烷基或三异氰酸根合环烷基异氰脲酸酯,其代表二异氰酸酯的环状三聚体,或与它们的具有多于一个异氰脲酸酯环的高级同系物的混合物。异氰酸根合异氰脲酸酯通常具有10重量%-30重量%,特别是15重量%-25重量%的NCO含量,和2.6-8的平均NCO官能度。具有异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯还可以含有较少量的氨基甲酸酯和/或脲基甲酸酯基团,优选具有基于多异氰酸酯的小于2重量%的结合醇含量。

[0045] 2)一种或多种具有异氰酸酯二聚体基团和芳族、脂族和/或环脂族结合的异氰酸酯基团,优选脂族和/或环脂族结合的异氰酸酯基团的多异氰酸酯,特别是衍生自六亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯的那些。异氰酸酯二聚体二异氰酸酯是二异氰酸酯的环状二聚产物。

[0046] 具有异氰酸酯二聚体基团的多异氰酸酯通常以与其它多异氰酸酯,特别是在第1)项中提及的那些的混合物获得。具有异氰酸酯二聚体基团的多异氰酸酯通常具有2-3的NCO官能度。

[0047] 为此,二异氰酸酯可以在多种反应条件下反应,在这些反应条件下形成异氰酸酯二聚体基团和其它多异氰酸酯,或者首先形成异氰酸酯二聚体基团并随后将其转化为其它多异氰酸酯,或者二异氰酸酯首先反应形成其它多异氰酸酯并随后将其转化为包含异氰酸酯二聚体基团的产物。

[0048] 3)一种或多种具有缩二脲基团和芳族、脂环族或脂族结合,优选脂环族或脂族结合的异氰酸酯基团的多异氰酸酯,特别是三(6-异氰酸根合己基)缩二脲或其与其高级同系物的混合物,或三(5-异氰酸根合戊基)缩二脲或其与其高级同系物的混合物,优选第一种。这些具有缩二脲基团的多异氰酸酯通常具有18重量%-24重量%的NCO含量和2.8-6的平均NCO官能度。

[0049] 4)一种或多种具有氨基甲酸酯和/或脲基甲酸酯基团和芳族、脂族或脂环族结合的,优选脂族或脂环族结合的异氰酸酯基团的多异氰酸酯,例如通过过量二异氰酸酯,例如六亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯,优选六亚甲基二异氰酸酯与一元醇或多元醇反应获得。这些具有氨基甲酸酯和/或脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯通常具有12重量%-24重量%的NCO含量和2.0-4.5的平均NCO官能度。具有氨基甲酸酯和/或脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯通常以与其它多异氰酸酯,特别是在第1)项中提及的那些的混合物获得。

[0050] 这样的具有氨基甲酸酯和/或脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯可以在不存在催化剂的情况下或优选在催化剂存在下制备,例如羧酸铵或氢氧化铵或脲基甲酸酯化(allophanatization)催化剂,例如铋化合物、钴化合物、铯化合物、Zn(II)或Zr(IV)化合物,在每种情况下在一元醇、二元醇或多元醇,优选一元醇存在下制备。

[0051] 具有氨基甲酸酯和/或脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯通常以与第1)项所述的多异氰酸酯的混合形式存在。

[0052] 5)一种或多种包含噁二嗪三酮基团的多异氰酸酯,优选衍生自六亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯,优选六亚甲基二异氰酸酯。这样的包含噁二嗪三酮基团的多异氰酸酯可由二异氰酸酯和二氧化碳获得。

[0053] 6)一种或多种包含亚氨基噁二嗪二酮基团的多异氰酸酯,优选衍生自六亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯,优选六亚甲基二异氰酸酯。这样的包含亚氨基噁二嗪二酮基团的多异氰酸酯可以例如通过特定催化剂由二异氰酸酯制备。具有亚氨基噁二嗪二酮基团的多异氰酸酯通常以与其它多异氰酸酯,特别是在第1)项中提及的那些的混合物获得。

[0054] 7)一种或多种脲酮亚胺改性的多异氰酸酯。

[0055] 8)一种或多种碳二亚胺改性的多异氰酸酯。

[0056] 9)一种或多种例如由DE-A 10013186或DE-A 10013187已知的超支化多异氰酸酯。

[0057] 10)在上述项目下描述的多异氰酸酯1)-9),优选1)、2)、3)、4)和6),可以在它们制备之后转化成具有缩二脲基团或氨基甲酸酯/脲基甲酸酯基团和芳族、环脂族或脂族结合的,优选(环)脂族结合的异氰酸酯基团的多异氰酸酯。缩二脲基团的形成受到例如加入水或与胺反应的影响。氨基甲酸酯和/或脲基甲酸酯基团的形成受到任选在合适催化剂的存在下与一元醇、二元醇或多元醇(优选一元醇)

[0058] 反应的影响。这些具有缩二脲或氨基甲酸酯/脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯通常具有10重量%-25重量%的NCO含量和3-8的平均NCO官能度。

[0059] 11)多异氰酸酯,其不仅包含1)至10)下所述的基团,还包含形式上通过将具有NCO-反应性基团和可借助UV或光化辐射交联的基团的分子加合到上述分子的异氰酸酯基团上而形成的基团。这些分子例如是(甲基)丙烯酸羟烷基酯和其它羟基乙烯基化合物。

[0060] 上述二异氰酸酯或多异氰酸酯也可以至少部分以封闭(blocked)形式存在。

[0061] 用于封闭的化合物类别描述于D.A.Wicks,Z.W.Wicks,Progress in Organic Coatings,36,148-172(1999),41,1-83(2001)和43,131-140(2001)中。

[0062] 用于封闭的化合物类别的示例是酚类、咪唑类、三唑类、吡唑类、肟类、N-羟基酰亚胺类、羟基苯甲酸酯类、仲胺类、内酰胺类、CH-酸性环酮类、丙二酸酯类或乙酰乙酸烷基酯。

[0063] 有利的是,至少一种多异氰酸酯选自由异氰脲酸酯、缩二脲、氨基甲酸酯和脲基甲酸酯组成的组,优选选自由异氰脲酸酯、氨基甲酸酯和脲基甲酸酯组成的组,其中特别优选包含异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯。

[0064] 至少一种多异氰酸酯特别优选为基于脂族二异氰酸酯,非常特别优选基于六亚甲基1,6-二异氰酸酯的多异氰酸酯。

[0065] 进一步特别优选至少一种多异氰酸酯是多异氰酸酯的混合物,非常特别优选基于六亚甲基1,6-二异氰酸酯的多异氰酸酯和基于异佛尔酮二异氰酸酯的多异氰酸酯。

[0066] 在特别优选的实施方案中,至少一种多异氰酸酯是包含低粘度多异氰酸酯的混合物,优选粘度为600mPa*s-3500mPa*s,特别是小于1500mPa*s的包含异氰脲酸酯基团的低粘度多异氰酸酯,粘度为200mPa*s-1600mPa*s,特别是500mPa*s-1500mPa*s的低粘度氨基甲酸酯和/或脲基甲酸酯,和/或粘度为400mPa*s-2000mPa*s,特别是500mPa*s-1500mPa*s的包含亚氨基噁二嗪二酮基团的多异氰酸酯。

[0067] 除非另有说明,该文献中所述的粘度值根据DIN EN ISO 3219/A.3在23℃下使用锥板系统在1000s^{-1}的剪切速率下测定。

[0068] 至少一种多异氰酸酯可以例如通过本领域技术人员已知的方法制备。

[0069] 制备至少一种多异氰酸酯的方法可以如WO 2008/68198中所述进行,特别是在第

20页第21行至第27页第15行,其在此通过引用并入本专利申请中。

[0070] 反应可以例如如其在第31页第19行至第31页第31行所述终止,并且后处理可以如其在第31页第33行至第32页第40行所述进行,其在每种情况下通过引用并入本专利申请中。

[0071] 作为替代方案,该反应也可以如WO 2005/087828在第11页第12行至第12页第5行中所述终止,其在此通过引用并入本专利申请中。

[0072] 在制备至少一种多异氰酸酯的方法中,可以使用非热不稳定的催化剂和热不稳定的催化剂。

[0073] 如果在制备至少一种多异氰酸酯的方法中使用热不稳定的催化剂,还可以通过将反应混合物加热至高于至少80℃,优选至少100℃,特别优选至少120℃的温度来停止反应。在后处理中通过蒸馏分离出未反应的异氰酸酯所必需的反应混合物的加热通常足以实现该目的。

[0074] 在非热不稳定的催化剂的情况下和在热不稳定的催化剂的情况下,都可以通过加入钝化剂在较低温度下停止反应。合适的钝化剂例如是氯化氢、磷酸、有机磷酸酯如磷酸二丁酯或磷酸二乙基己基酯、氨基甲酸酯如氨基甲酸羟烷基酯或有机羧酸。

[0075] 这些化合物以纯净形式加入或以终止反应所需的合适浓度稀释。

[0076] 二异氰酸酯、三异氰酸酯和高级多异氰酸酯可以例如通过相应的苯胺/甲醛缩合物的光气化获得,并且可以是具有亚甲基桥的多苯基多异氰酸酯。

[0077] 该混合物包含至少一种多异氰酸酯b1)与至少一种化合物b2)的至少一种反应产物作为组分b)。

[0078] 至少一种反应产物是指一种反应产物或在组分b1)和/或b2)方面不同的两种或更多种反应产物的混合物,优选一种反应产物。

[0079] 至少一种多异氰酸酯b1)可以与a)中的至少一种多异氰酸酯相同或不同。b1)中使用的至少一种多异氰酸酯优选与a)中的至少一种多异氰酸酯相同。

[0080] 至少一种化合物b2)是指两种或更多种不同化合物b2)的混合物,优选一种化合物b2)。

[0081] 至少一种化合物b2)可以是单体、低聚物或聚合物。

[0082] 至少一种化合物b2)包含恰好一个对异氰酸酯呈反应性的基团(基团B)。

[0083] 对本发明而言,对异氰酸酯呈反应性的基团(基团B)是具有对NCO基团呈反应性的氢原子或可在反应的正常工艺条件下与NCO基团形成加合物的基团。合适的工艺条件本身是本领域技术人员已知的。

[0084] 该基团B例如为羟基、巯基、伯氨基或仲氨基(简称为NH基)、环氧基、酸酐基、单磷酸醚基或碳二亚胺基。优选羟基、巯基或伯氨基或仲氨基(简称NH基团)。特别优选的是羟基和氨基基团。

[0085] 至少一种化合物b2)包含至少一个对异氰酸酯不呈反应性的亲水基团(基团A)。

[0086] 对本发明而言,对异氰酸酯不呈反应性的基团(基团A)是在反应的正常工艺条件下不能与NCO基团形成加合物的基团。合适的工艺条件本身是本领域技术人员已知的。

[0087] 基团A可以是例如离子基团或可转化成离子基团的基团。

[0088] 阴离子基团或可转化成阴离子基团的基团例如为羧基、磺酸基或磷酸二烷基酯。

[0089] 阳离子基团或可转化成阳离子基团的基团是例如季铵基团或叔氨基。

[0090] 可转化成离子基团的基团优选在将本发明混合物分散于水中之前或期间转化成离子基团。

[0091] 例如羧基或磺酸基向阴离子基团的转化可使用无机和/或有机碱如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾、碳酸氢钠、氨或伯、仲和特别是叔胺如三乙胺、二甲基环已胺或二甲基氨基丙醇进行。

[0092] 为了将叔氨基基团转化成相应的阳离子,例如铵基团,合适的中和剂是无机或有机酸,例如盐酸、乙酸、富马酸、马来酸、乳酸、酒石酸、草酸或磷酸,合适的季铵化剂是例如氯甲烷、碘甲烷、硫酸二甲酯、氯化苄、氯乙酸乙酯或溴乙酰胺。其它合适的中和剂和季铵化剂例如描述于美国专利3479310,第6栏。

[0093] 离子基团或可转化成离子基团的基团的含量优选为每kg组分a)和b)的总和0.1mol-3mol。

[0094] 基团A可以例如是非离子亲水基团。

[0095] 非离子基团是例如聚亚烷基醚基团,特别是具有5-80个氧化烯单元的那些。

[0096] 优选的是聚亚乙基醚基团或聚亚烷基醚基团,其包含至少5个氧化乙烯单元以及其他氧化烯单元如氧化丙烯。

[0097] 亲水非离子基团,特别是聚亚烷基醚基团的含量基于组分a)和b)的总和优选为0.5重量%-30重量%,特别优选1重量%-20重量%。

[0098] 适合作为至少一种化合物b2)的化合物例如是脂族、脂环族、芳脂族或芳族羟基磺酸或氨基磺酸。这些化合物例如描述于WO2001/88006或WO2015/035673中。

[0099] 至少一种化合物b2)优选为羟基乙磺酸、羟基丙磺酸、巯基乙磺酸、巯基丙磺酸、氨基甲磺酸、牛磺酸、氨基丙磺酸、氨基丁磺酸、N-环已氨基丙磺酸、N-环已氨基乙磺酸、N-环已氨基丁磺酸以及它们的碱金属、碱土金属或铵盐,特别优选上述单羟基磺酸和单氨基磺酸。

[0100] 至少一种化合物b2)同样优选是聚亚烷基醚醇,特别优选是聚亚乙基醚醇。

[0101] 聚亚烷基醚醇和聚亚乙基醚醇优选具有至少250g/mol,特别优选至少1200g/mol的分子量M_n。分子量M_n原则上可以没有上限,优选至多50000g/mol,特别优选至多20 000g/mol,非常特别优选至多10 000g/mol,特别是至多5000g/mol。

[0102] 根据DIN 53240-2(电位测定)测量的聚亚烷基醚醇和聚亚乙基醚醇的优选OH值为40mg KOH/g-450mg KOH/g固体树脂,优选150mg KOH/g-450mg KOH/g固体树脂。

[0103] 为了制备组分b),使至少一种多异氰酸酯b1)与至少一种化合物b2)反应。

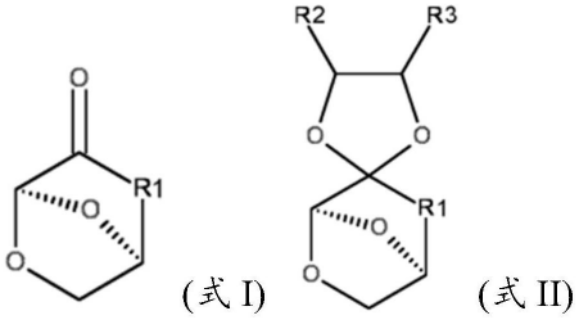
[0104] 组分b)的制备例如由DE-A-35 21 618、DE-A-40 01 783和DE-A-42 03510已知。

[0105] 在制备中,至少一种化合物b2)可与部分组分a)反应并随后与剩余的组分a)混合。

[0106] 然而,制备也可通过将至少一种化合物b2)加入到全部量的组分a)中,然后在同一反应容器中进行反应来进行。

[0107] 优选的组分b)是具有亲水非离子基团,特别是聚亚烷基醚基团的化合物。在此,水乳化性优选仅通过亲水非离子基团实现。

[0108] 该混合物包含作为组分c)的至少一种式I或II的溶剂

[0109] 

(式 I) (式 II)

[0110] 其中-R1-是-CH2-CH2-或-CH=CH-

[0111] 并且

[0112] 其中R2和R3相互独立地为相同或不同的H基团或脂族、环脂族、芳族或芳脂族C1-C10基团,其为饱和或不饱和的、直链或支链的,任选被来自氧、硫和氮的组的杂原子取代和/或间隔。

[0113] 优选R1是-CH2-CH2-。

[0114] 优选R2和R3是脂族C1-C10基团。

[0115] 此外,优选R2和R3是饱和C1-C10基团。此外,优选R2和R3是直链C1-C10基团。此外,优选R2和R3不被取代和/或不被杂原子间隔。最优选地,R2和R3是H、甲基、乙基或丙基基团。

[0116] 优选组分c)是至少一种式I的溶剂。

[0117] 在另一个实施方案中,组分(c)选自由二氢左旋葡萄糖酮(dihydrolevoglucosenone)(cyrene)、左旋葡萄糖酮和螺[6,8-二氧杂二环[3.2.1]辛烷-4,2'-[1,3]二氧戊环]衍生物组成的组,优选组分c)是二氢左旋葡萄糖酮、左旋葡萄糖酮,更优选组分c)是二氢左旋葡萄糖酮。

[0118] 基于多异氰酸酯和溶剂的总和,本发明混合物中组分c)的量通常可以为至多70重量%,优选至多60%,更优选至多50%,甚至更优选至多40%。

[0119] 基于多异氰酸酯和溶剂的总和,本发明混合物中组分c)的量通常可以为2重量%或更多,优选5重量%或更多,更优选10重量%或更多。

[0120] 优选地,至少一种组分c)源自生物质,更优选源自纤维素。由生物质制备组分c)例如由ChemSusChem 20181 11,3048-3055已知。

[0121] 本发明进一步提供组分c),其^{14}C:^{12}C同位素比为0.5×10^{-12}至5×10^{-12},优选0.5×10^{-12}至3×10^{-12},更优选0.5×10^{-12}至2×10^{-12}。当从生物材料开始进行合成时可获得这样的化合物c)。

[0122] 这样的化合物c)的优点是其具有对应于天然材料的^{14}C同位素含量,而基于石油化学品制备的化合物c)具有非天然含量,其通常低于0.3×10^{-12},通常低于0.2×10^{-12}并且通常低于0.1×10^{-12}。由于其同位素含量,本发明的化合物c)然后可用于合成用作例如^{14}C研究的探针的化合物。

[0123] 该混合物优选仅由组分a)、b)和c)组成。然而,该混合物还可包含至少一种另外的溶剂,例如乙酸甲氧基丙酯、二丙二醇、二甲醚、丁基乙酸乙二醇酯、碳酸亚丙酯、TME 1,1,2,2-四甲氧基乙烷、二噁烷、二氧戊环、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯或乙二醇乙基醚乙酸酯、1-甲氧基丙基2-乙酸酯、2-丁酮、4-甲基-2-戊酮、环已烷、甲苯、丙二醇二乙酸酯、二甘醇二甲醚、二甘醇乙基醚乙酸酯或二甘醇丁基醚乙酸酯、N-甲基吡咯烷酮、N-

甲基己内酰胺和THF。通常,组分c)与其它溶剂总量的比率为90:10-10:90,优选70:30-30:70。

[0124] 该混合物例如适合作为聚合物水分散体的添加剂,特别是交联剂。

[0125] 混合物与聚合物水分散体的反应可在长时间内进行,这需要相应的混合物储存。尽管混合物优选在室温下储存,但储存也可在更高温度下进行。在实践中,将混合物加热至40℃、60℃、甚至高达80℃是非常可能的。

[0126] 分散在聚合物分散体中的聚合物可以是,例如,聚丙烯酸酯多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚氨酯多元醇;聚脲多元醇;聚酯聚丙烯酸酯多元醇;聚酯聚氨酯多元醇;聚氨酯聚丙烯酸酯多元醇、聚氨酯改性的醇酸树脂;脂肪酸改性的聚酯聚氨酯多元醇、与烯丙基醚的共聚物、来自具有例如不同玻璃化转变温度的上述材料组的接枝聚合物,以及聚合物的混合物。优选的是聚丙烯酸酯多元醇、聚酯多元醇和聚氨酯多元醇。

[0127] 根据DIN 53240-2(电位测定)测量的优选OH值对于聚酯为40mg KOH/g-350mg KOH/g固体树脂,优选80mg KOH/g-180mg KOH/g固体树脂,对于聚丙烯酸酯醇为15mg KOH/g-250mg KOH/g固体树脂,优选80mg KOH/g-160mg KOH/g。

[0128] 此外,分散在聚合物分散体中的聚合物可具有根据DIN EN ISO 3682(电位测定)的至多200mg KOH/g,优选至多150mg KOH/g,特别优选至多100mg KOH/g的酸值。

[0129] 分散在聚合物分散体中的聚合物特别优选是聚丙烯酸酯多元醇和聚酯醇。

[0130] 聚丙烯酸酯多元醇优选具有至少500g/mol,特别优选至少1200g/mol的分子量M_n。分子量M_n原则上可以没有上限,优选至多50 000g/mol,特别优选至多20 000g/mol,非常特别优选至多10 000g/mol,特别是至多5000g/mol。

[0131] 分散在聚合物分散体中的聚合物可根据常规方法通过聚合制备。分散在聚合物分散体中的聚合物的制备优选通过乳液聚合进行。

[0132] 优选使羟基官能单体与其它可聚合单体,优选可自由基聚合单体的混合物共聚。

[0133] 在共聚中可以同时使用羟基官能单体,其用量使得得到上述共聚物的羟值,通常对应于共聚物的羟基基团含量为0.5重量%-8重量%,优选1重量%-5重量%。

[0134] 优选至少一种含羟基的(甲基)丙烯酸酯与至少一种选自由(甲基)丙烯酸烷基酯、乙烯基芳族化合物、α,β-不饱和羧酸和其它单体的其它可聚合共聚单体的含羟基共聚物。

[0135] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯,可以提及例如(甲基)丙烯酸C_1-C_{20}-烷基酯;乙烯基芳族化合物是具有至多20个碳原子的乙烯基芳族化合物,α,β-不饱和羧酸还包括其酸酐,其它单体是例如包含至多20个碳原子的羧酸的乙烯基酯、烯属不饱和腈、包含1-10个碳原子的醇的乙烯基醚,以及较不优选的具有2-8个碳原子和1或2个双键的脂族烃。

[0136] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯,优选具有C_1-C_{10}-烷基基团的那些,例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸2-乙基己基酯。

[0137] 特别地,(甲基)丙烯酸烷基酯的混合物也是合适的。

[0138] 具有1至20个碳原子的羧酸的乙烯基酯是例如月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和乙酸乙烯酯。

[0139] α,β-不饱和羧酸及其酸酐可以是例如丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸或马来酸酐,优选丙烯酸。

[0140] 作为羟基官能单体,可以提及α,β-不饱和羧酸例如丙烯酸、甲基丙烯酸(在本文中

简称为“(甲基)丙烯酸”)与二醇或多元醇的单酯,二醇或多元醇优选具有2-20个碳原子和至少两个羟基基团,二醇或多元醇例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,1-二甲基-1,2-乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、四乙二醇、五乙二醇、三丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、新戊二醇的羟基特戊酸酯、2-乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇、2-甲基-1,5-戊二醇、2-乙基-1,4-丁二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,4-二乙基辛烷-1,3-二醇、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、1,1-、1,2-、1,3-和1,4-双(羟甲基)环己烷、1,2-、1,3-或1,4-环己二醇、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、季戊四醇、双三羟甲基丙烷、二季戊四醇、山梨糖醇、甘露糖醇、二甘油、苏糖醇、赤藓糖醇、阿东糖醇(核糖醇)、阿拉伯糖醇(lyxitol)、木糖醇、半乳糖醇(dulcitol)(卫矛醇(galactitol))、麦芽糖醇、异麦芽酚、分子量在162-4500,优选250-2000范围内的聚THF、分子量在134-2000范围内的聚-1,3-丙二醇或聚丙二醇或分子量在238-2000范围内的聚乙二醇。

[0141] 优选丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-或3-羟基丙酯、1,4-丁二醇单丙烯酸酯或丙烯酸3-(丙烯酰氧基)-2-羟基丙酯,特别优选丙烯酸2-羟基乙酯和/或甲基丙烯酸2-羟基乙酯。

[0142] 可能的乙烯基芳族化合物是例如乙烯基甲苯、α-丁基苯乙烯、α-甲基苯乙烯、4-n-丁基苯乙烯、4-n-癸基苯乙烯,优选苯乙烯。

[0143] 腈的示例是丙烯腈和甲基丙烯腈。

[0144] 合适的乙烯基醚是例如乙烯基甲基醚、乙烯基异丁基醚、乙烯基己基醚和乙烯基辛基醚。

[0145] 作为具有2-8个碳原子和一个或两个烯属双键的非芳族烃,可以提及丁二烯、异戊二烯以及乙烯、丙烯和异丁烯。

[0146] 还可以使用N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基己内酰胺,以及烯属不饱和酸,特别是羧酸、酸酐或酰胺(acid amides),以及乙烯基咪唑。具有环氧基团的共聚单体,例如丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯,或单体如N-甲氧基甲基丙烯酰胺或N-甲氧基甲基丙烯酰胺也可以少量伴随使用。

[0147] 优选在醇基团中具有1-18个,优选1-8个碳原子的丙烯酸或甲基丙烯酸的酯,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正十八酯、对应于这些丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯、苯乙烯、烷基取代的苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙酸乙烯酯或硬脂酸乙烯酯或这些单体的任何混合物。

[0148] 优选的是二次分散体。

[0149] 分散在聚合物分散体中的其它聚合物例如为可通过多元羧酸(特别是二羧酸)与多元醇(特别是二醇)的缩合获得的聚酯多元醇。为了确保适合聚合的聚酯多元醇的官能度,还部分地使用三醇、四醇等以及三元酸等。

[0150] 聚酯多元醇例如由Ullmanns der technischen Chemie,4th版,第19卷,第62-65页已知。优选的是使用通过二元醇与二元羧酸反应获得的聚酯多元醇。代替游离多元羧酸,也可以使用低级醇的对应的多元羧酸酐或对应的多元羧酸酯或其混合物来制备聚酯多元醇。多元羧酸可以是脂族、环脂族、芳族或杂环的,并且可以任选地例如被卤素原子取代,和/或可为不饱和的。这样的多元羧酸的示例是:

[0151] 草酸、马来酸、富马酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、十二烷二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、壬二酸、1,4-环己烷二羧酸或四氢化邻苯二甲酸、辛二酸、壬二酸、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、戊二酸酐、马来酸酐、二聚脂肪酸、它们的异构体和氢化产物以及上述酸的可酯化衍生物,例如酸酐或二烷基酯,例如C_1-C_4-烷基酯,优选甲基酯、乙基酯或正丁基酯。优选通式为HOOC-$(CH_2)_y$-COOH的二羧酸,其中y为1至20,优选地为2至20的偶数,特别优选琥珀酸、己二酸、癸二酸和十二烷二羧酸。

[0152] 用于制备聚酯醇的可能的多元醇是1,2-丙二醇、乙二醇、2,2-二甲基-1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、3-甲基戊烷-1,5-二醇、2-乙基己烷-1,3-二醇、2,4-二乙基辛烷-1,3-二醇、1,6-己二醇、摩尔质量在162-4500,优选250-2000范围内的聚THF、摩尔质量在134-1178范围内的聚-1,3-丙二醇、摩尔质量在134-898范围内的聚-1,2-丙二醇、摩尔质量在106-458范围内的聚乙二醇、新戊二醇、羟基新戊酸的新戊二醇酯、2-乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、1,1-、1,2-、1,3-和1,4-环己烷二甲醇、1,2-、1,3-或1,4-环己二醇、三羟甲基丁烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、新戊二醇、季戊四醇、甘油、双三羟甲基丙烷、二季戊四醇、山梨糖醇、甘露糖醇、二甘油、苏糖醇、赤藓糖醇、阿东糖醇(核糖醇)、阿拉伯糖醇、木糖醇、半乳糖醇(卫矛醇)、麦芽糖醇或异麦芽酚,它们可以任选如上所述被烷氧基化。

[0153] 优选的是通式HO-(CH2)x-OH的醇,其中x为1至20,优选为2至20的偶数。优选的是乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇和1,12-十二烷二醇。还优选新戊二醇。

[0154] 其他可能性是聚碳酸酯二醇,其例如可通过光气与过量的上述作为聚酯多元醇的结构组分的低分子量醇反应来获得。

[0155] 基于内酯的聚酯二醇也是合适的,其为内酯的均聚物或共聚物,优选具有端羟基基团并且通过将内酯加合到合适的双官能起始物分子上而形成的加合产物。作为内酯,优选衍生自通式HO-$(CH_2)_z$-COOH的化合物的那些,其中z为1至20,并且亚甲基单元的H原子还可以被C_1-C_4-烷基基团取代。示例是ε-己内酯、β-丙内酯、γ-丁内酯和/或甲基-ε-己内酯、4-羟基苯甲酸、6-羟基-2-萘二甲酸或新戊内酯及它们的混合物。合适的起始剂组分例如是上文所述的作为聚酯多元醇的形成组分的低分子量二元醇。ε-己内酯的对应聚合物是特别优选的。低级聚酯二醇或聚醚二醇也可用作制备内酯聚合物的起始剂。代替内酯的聚合物,也可以使用对应于内酯的羟基羧酸的对应的化学等价缩聚物。

[0156] 如果在聚氨酯涂料中使用聚合物水分散体,则聚酯的摩尔质量M_n通常为800g/mol-4000g/mol,这里使用的聚酯不限于此。

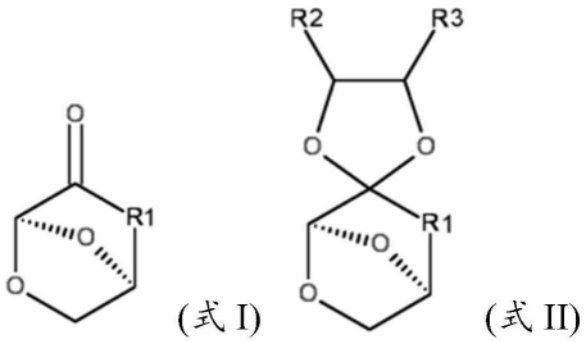
[0157] 此外,通过将环氧乙烷、环氧丙烷和/或环氧丁烷,优选环氧乙烷和/或环氧丙烷,特别优选环氧乙烷加合(addition)到H-活性组分上而制备的聚醚醇也适合作为分散在聚合物分散体中的聚合物。丁二醇的缩聚物同样是合适的。500g/mol-2000g/mol的聚醚摩尔质量在聚氨酯涂料中是常见的,这里使用的聚醚不限于此。

[0158] 分散在聚合物分散体中的聚合物可以至少部分地被反应性稀释剂代替。这些可以是封闭的仲胺或伯胺(醛亚胺和酮亚胺(ketimes))或具有位阻和/或缺电子仲氨基基团的化合物,例如如EP 403921或WO 2007/39133中所述的天冬氨酸酯。

[0159] 对本发明而言,双组分涂料组合物是旨在用于涂覆至少一种基材以形成膜并且在

固化后形成无粘性的涂层的混合物。

[0160] 双组分涂料组合物通过向聚合物水分散体添加包含至少一种多异氰酸酯、至少一种多异氰酸酯b1)与至少一种化合物b2)的至少一种反应产物和至少一种式I或II的溶剂c)的混合物而获得,化合物b2)具有至少一个对异氰酸酯不呈反应性的亲水基团(基团A)和正好一个对异氰酸酯呈反应性的基团(基团B)

[0161] 

(式 I) (式 II)

[0162] 其中-R1-是-CH2-CH2-或-CH=CH-

[0163] 并且

[0164] 其中R2和R3相互独立地为相同或不同的H基团或脂族、环脂族、芳族或芳脂族C1-C10基团,其为饱和或不饱和的、直链或支链的,任选被来自氧、硫和氮的组的杂原子取代和/或间隔。

[0165] 混合物和聚合物水分散体优选以0.1:1-10:1,优选0.2:1-5:1,特别优选0.3:1-3:1,非常特别优选0.5:1-2:1,特别是0.8:1-1.2:1,特别是0.9:1-1.1:1的根据本发明混合物中的异氰酸酯基团与聚合物水分散体中对异氰酸酯呈反应性的基团的摩尔比彼此混合。

[0166] 所获得的双组分涂料组合物适于涂覆基材如木材、木材单板(wood veneer)、纸、纸板、卡片、织物、膜、皮革、非织造物、聚合物表面、玻璃、陶瓷、矿物建筑材料如模制的水泥砖和纤维水泥板或金属,它们在每种情况下可以任选地被预涂覆或预处理。

[0167] 这样的涂料组合物适合作为或用于内部或外部涂料,即暴露于日光的应用,优选建筑物的部件,(大)车辆和飞机和工业应用上的涂料,农业和建筑领域中的商业车辆,装饰表面涂料,桥梁,建筑物,电线杆,罐,容器,管道,发电站,化工厂,船舶,起重机,柱子,板桩壁,阀,管道,配件,法兰,接头,车间,屋顶和结构钢,器具,窗户,门,木镶嵌工艺地板,罐涂料和卷材涂料,用于如在停车场或医院中的地板覆盖物,用于作为OEM和再涂饰的汽车表面涂料。

[0168] 特别地,根据本发明的涂料组合物用作透明涂料、底涂料和面涂料(topcoat)、底漆和填料。

[0169] 这样的涂料组合物优选在环境温度至80℃,优选至多60℃,特别优选至多40℃的温度下使用。优选可在不太高的温度下固化的制品,例如大型机器、飞机、大容量车辆和修补应用。

[0170] 基材的涂覆通过本领域技术人员已知的常规方法进行,其中将至少一种涂料组合物以所需厚度施涂到待涂覆的基材上,并任选通过加热除去任选包含在涂料组合物中的挥发性成分。如果需要,该过程可以重复一次或多次。在基材上的施涂可以以已知方式进行,例如通过喷涂、抹涂、刮刀涂布、刷涂、通过辊施涂、轧制、流延、层压、反喷涂或共挤出。

[0171] 这样的待固化的层的厚度可以为0.1μm至数毫米,优选1μm至2000μm,特别优选5μm

至200μm,非常特别优选5μm至60μm(基于其中已从表面涂料组合物中除去溶剂的状态下的表面涂料组合物计)。

[0172] 该混合物可以以非常细碎的形式分散在水分散体中。所获得的分散体是非常储存稳定的。此外,可水乳化的多异氰酸酯的粘度的非常高的降低通过非常少量的溶剂添加实现。

[0173] 该混合物的优点是它们在表面涂层中产生高光泽和良好的成膜。此外,根据本发明的混合物通常具有高的耐化学性。

实施例

[0174] 水分散性多异氰酸酯1:

[0175] BASONAT® HW 2100(BASF SE,Ludwigshafen,德国)

[0176] 根据EP 0540985通过用MPEG(非离子亲水物)改性HDI-异氰脲酸酯制备的水分散性多异氰酸酯具有17.4%的NCO含量和在23℃下的3100mPa*s的粘度。

[0177] 水分散性多异氰酸酯2:

[0178] BASONAT® HW 4000(BASF SE,Ludwigshafen,德国)

[0179] 根据WO 2014048634通过用磷酸酯(离子亲水物)改性HDI-异氰脲酸酯制备的水分散性多异氰酸酯,其NCO含量为19.0%并且在23℃下的粘度为4200mPa*s。

[0180] 应用实施例

[0181] 比较例1:

[0182] 将13.0g多异氰酸酯Basonat HW 2100与7.0g二丙二醇二甲醚(来自Aldrich)混合。

[0183] 比较例2:

[0184] 将13.0g多异氰酸酯Basonat HW 2100与7.0g乙酸甲氧基丙酯(来自BASF SE)混合。

[0185] 比较例3:

[0186] 将13.0g多异氰酸酯Basonat HW 2100与7.0g碳酸亚丙酯(来自BASF SE)混合。

[0187] 实施例1(本发明):

[0188] 将13.0g多异氰酸酯Basonat HW 2100与7.0g二氢左旋葡萄糖酮(来自Aldrich)混合。

[0189] 比较例4:

[0190] 将18.0g多异氰酸酯Basonat HW 4000与2.0g二丙二醇二甲醚(来自Aldrich)混合。

[0191] 比较例5:

[0192] 将18.0g多异氰酸酯Basonat HW 4000与2.0g乙酸甲氧基丙酯(来自BASF SE)混合。

[0193] 比较例6:

[0194] 将18.0g多异氰酸酯Basonat HW 4000与2.0g碳酸亚丙酯(来自BASF SE)混合。

[0195] 实施例2(本发明):

[0196] 将18.0g多异氰酸酯Basonat HW 4000与2.0g二氢左旋葡萄糖酮(来自Aldrich)混合。

[0197] 将1g每种溶液与99g水一起振摇直至所有物质被乳化。2小时后,使用来自Malvern的Autosizer 2c通过光散射测量确定平均粒度。

[0198] 结果

[0199]

实施例	多异氰酸酯	固体含量	溶剂	粒度（nm）
CE1	Basonat HW 2100	65%	二丙二醇二甲醚	181
CE2	Basonat HW 2100	65%	乙酸甲氧基丙酯	308
CE3	Basonat HW 2100	65%	碳酸亚丙酯	181
E1	Basonat HW 2100	65%	二氢左旋葡萄糖酮	149
CE4	Basonat HW 4000	90%	二丙二醇二甲醚	133
CE5	Basonat HW 4000	90%	乙酸甲氧基丙酯	90
CE6	Basonat HW 4000	90%	碳酸亚丙酯	193
E2	Basonat HW 4000	90%	二氢左旋葡萄糖酮	86

[0200] 使用离子和非离子亲水物获得比现有技术更小的粒度。