

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08L 75/04
C09D175/04

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96102515.8

[45]授权公告日 2002 年 2 月 6 日

[11]授权公告号 CN 1078901C

[22]申请日 1996.2.17 [24]颁证日 2002.2.6

[21]申请号 96102515.8

[30]优先权

[32]1995.2.21 [33]FR [31]9502001

[73]专利权人 罗纳·布朗克化学公司

地址 法国库伯瓦

[72]发明人 G·格林 B·朗劳斯 R·里伯

审查员 唐少华

[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

代理人 王 杰

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于涂料的组合物与由此制成的涂料

[57]摘要

组合物,含有:至少一种呈水乳液形式的被掩蔽的或未被掩蔽的聚异氰酸酯。其平均粒径为 0.1—10 微米,优选低于 2 和大于 0.2 微米;至少一种呈第二水分散体形式的多羟基聚合物,以聚醇为佳,其平均粒径为 10~200 纳米,其特征在于混合物中多羟基聚合物、有利地为聚醇的数量的选择方式符合下列限制条件:多羟基聚合物、有利地为聚醇的含量以质量百分数表示至少等于 $(5/6R) - 20$,有利的是至少为 $(5/6R) - 18$,优选为 $(5/6R) - 16$ 。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种组合物，其中含有：

- 至少一种其平均粒径为 0.1 - 10 微米的呈水乳液形式的被掩蔽或未被掩蔽的聚异氰酸酯；

- 至少一种其平均粒径为 10 - 200 纳米的呈水分散体形式的多羟基聚合物，

其特征在于混合物中多羟基聚合物的数量的选择方式符合下列限制条件：

- 多羟基聚合物的含量以质量百分数表示至少等于 $(5/6R) - 20$ ；

R 为悬浮液的平均粒径 (d_{50}) 与多羟基聚合物分散体的平均粒径之比。

2. 权利要求 1 的组合物，其特征在于呈水乳液形式的被掩蔽或未被掩蔽的聚异氰酸酯的平均粒径为小于 2 和大于 0.2 微米。

3. 权利要求 1 的组合物，其特征在于其平均粒径为 10 - 200 纳米的呈水分散体形式的多羟基聚合物为聚醇。

4. 权利要求 1 的组合物，其特征在于所述多羟基聚合物的含量以质量百分数表示至少等于 $(5/6R) - 18$ 。

5. 权利要求 4 的组合物，其特征在于所述多羟基聚合物的含量以质量百分数表示至少等于 $(5/6R) - 16$ 。

6. 权利要求 1 或 2 的组合物，其特征在于所述被掩蔽或未被掩蔽的聚异氰酸酯的多分散性指数 $(d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ 最大为 2。

7. 权利要求 6 的组合物，其特征在于所述被掩蔽或未被掩蔽的聚异氰酸酯的多分散性指数 $(d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ 等于 1。

8. 权利要求 1 或 3 的组合物，其特征在于所述多羟基聚合物的多分散性指数 $I = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ 最大为 2。

9. 权利要求 8 的组合物，其特征在于所述多羟基聚合物的多分散性指数 $I = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ 等于 1。

10. 权利要求 1 的组合物，其特征在于它还含有至少一种用于释放被掩蔽的异氰酸酯的催化剂。

11. 权利要求 10 的组合物, 其特征在于所述催化剂为潜在的或非潜在的并且以锡为基础的。

12. 权利要求 1 的组合物, 其特征在于其中水含量至少为组合物质量的三分之一。

13. 权利要求 12 的组合物, 其特征在于其中水含量至少为组合物质量的 2/5。

14. 权利要求 1 或 2 的组合物, 其特征在于所述聚异氰酸酯具有一个或多个异氰脲酸环和/或至少一个缩二脲或二聚体型官能团。

15. 权利要求 14 的组合物, 其特征在于所述聚异氰酸酯选自其中至少一个异氰酸酯官能团的氮连接在带有氢原子的 SP^3 杂化碳上。

16. 权利要求 15 的组合物, 其特征在于所述聚异氰酸酯选自其中至少一个异氰酸酯官能团的氮连接在带有二个氢原子的 SP^3 杂化碳上。

17. 权利要求 1, 2, 15 和 16 中任一项的组合物, 其特征在于所述聚异氰酸酯选自被选自苯酚、酮肟以及各类吡唑的公知掩蔽剂所掩蔽的聚异氰酸酯。

18. 权利要求 17 的组合物, 其特征在于所述聚异氰酸酯被甲乙酮肟掩蔽。

19. 权利要求 3 的组合物, 其特征在于所述聚醇为毫微胶乳。

20. 权利要求 1~19 中任一项的组合物通过交联得到的涂料。

说 明 书

用于涂料的组合物与由此制成的涂料

本发明涉及具有聚合物分散体的乳液混合物，更具体地，涉及与在大多数情况下被掩蔽的异氰酸酯乳液结合的特别细的多元醇分散体、有利地为(毫微)胶乳的稳定性。

该组合物特别适用于清漆和涂料，不过它们适用于任何利用异氰酸酯缩合特性的应用场合。它们还适用于任何在大多数情况下被封端异氰酸酯乳液需要与不同粒径不溶性醇的分散体共存的领域，尤其是农业制剂。

在本文中，分散体一词适用于含有羟基官能团的聚合物，尤其是聚醇，而乳液一词则适用于被封端或未被封端的异氰酸酯。

应用有机溶剂越来越频繁地受到负责劳动安全部门的批评，原因是这些溶剂、或者至少其中一部分被认为具有毒性或慢性毒性。这就是为什么人们试图开发越来越多的技术以替代溶剂介质中的技术以便克服与这些溶剂相关的缺点。

最常用的解决方案之一是利用水中的乳液或分散体。

为了得到涂料或清漆薄膜，人们将二种分散体，一种是含有可被封端的异氰酸酯的乳液，一种是聚醇的分散体混合在一起。

同时还可以含有颜料与填料的分散体混合物随后可以膜的形式

借助施用工业涂料的传统工艺而被施用于载体上。当制剂含有被封端异氰酸酯时，薄膜与载体的组合体在足以将异氰酸酯官能团封闭以及使其与聚醇颗粒中羟基缩合的温度下固化。

本发明粒径用 d_n 表示，其中 $n=1-99$ ，其含义对于许多技术领域均属公知内容，但是在化学领域比较罕见，因此，有必要重述其意义。该符号表示 $n\%$ (重量，或者更确切地以质量为准计，因为重量不是物质而是力的度量) 的颗粒粒径小于或等于 d_n 粒径值。

下文采用如下定义的多分散指数：

$$I = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$$

典型地，异氰酸酯乳液与聚醇分散体之间平均粒径 (d_{50}) 的比值在 2—200 之间。因此，按照 1993 年 3 月 31 日提交的 NO. 9303795 法国专利申请 (于 1994 年 10 月 7 日公开号 2703358) 所述技术制备的异氰酸酯乳液的平均粒径为 0.1—10 微米，更常见地为 0.3—2 微米。借助准弹性光散射测定的与乳液结合使用的聚醇分散体的平均粒径为 20—200 纳米，更常见地为 50—150 纳米。

作为一种常见情况，为了使 NCO 与 OH 基团之间的摩尔比达到 0.3—10、以 0.8—1.5 为更佳而将粒径不同的分散体混合在一起时，会发现该两种分散体的混合物呈现不稳定状态。

举例来说，这种不稳定性体现在通常在数分钟内发生的快速宏观分离，一方面形成流体相，另一方面产生一个非常粘稠相。

其结果是不仅无法保存这些混合物，而且极其难以依据通常施用涂料与清漆的工艺使用这些混合物涂覆希望覆盖的表面。如果将这些不稳定混合物施用于诸如玻璃板或金属片材之类载体上，所形成的薄膜不透明，不均匀，因而不适用。

当被掩蔽或未被掩蔽的异氰酸酯与分散于水中的不溶性聚醇混合物时，以及当分散体非常细微，也就是说当 R 比值大于或等于 30 (可观的数值) 时，上述问题显得尤为尖锐。

因此，本发明的目的之一是提供一种在尤其是在不必添加附加或中和添加剂例如调节 PH 值的条件下提供由一种异氰酸酯乳液与自身稳定的聚醇分散体组成的稳定流体混合物的方法。

本发明的另一目的是提供含有被掩蔽的异氰酸酯乳液与至少一个月期间内其物理特性保持稳定的聚醇分散体的组合物。

本发明的另一目的是由该乳液与聚醇分散体形成的稳定流体混合物获得呈现良好的光泽、透明性和耐溶剂性的薄膜。

通过含有下列组分的组合物可实现这些目的：

——至少一种呈含水乳液状的被掩蔽的或未被掩蔽聚异氰酸酯，其平均粒径为 0.1—10 微米，以小于 2，且大于 0.2 微米为佳；

——至少一种呈水分散体的多羟基化聚合物、优选为聚醇，其平均粒径为 10—200 纳米。

乳液基本粒子的平均粒径(d_{50})与聚醇分散体基本粒子平均粒径的比值 R 至少等于 30 (可观的数值) 并且以最大等于 200 为佳。

人们期望乳液和/或分散体尽可能少地被分散。

因此，对于聚羟基化聚合物来说，多分散性指数(被定义为 $I = (d_{90} - d_{10})/d_{50}$)至多等于 2，以等于 1 为佳。对于胶乳来说，这些结果特别令人满意。对于其它种类的聚合物而言，当数值为 0.2—0.1 甚至更少时，可以得到最佳结果。

对于被掩蔽或未被掩蔽的聚异氰酸酯来说，被定义为 $(d_{90} - d_{10})/d_{50}$ 的多分散性指数高达 2，以等于 1 为佳。当数值为 0.9—0.8

甚至更低时可以获得最佳结果。

配制区域取决于异氰酸酯乳液平均粒径(d_{50})与多羟基化聚合物(以聚醇为佳)分散体的平均粒径之比 R 。

$R = \text{乳液平均粒径} / \text{多羟基聚合物(以聚醇为佳)的平均粒径}$

按照本发明,混合物中多羟基化聚合物、以聚醇为佳的用量的选择方式须满足下列限制条件:

——多羟基化聚化合物、以聚醇为佳的含量以质量百分数表示至少等于 $(5/6) - 20$, 以至少为 $(5 - 6R) - 18$ 为佳, 优选为 $(5/6R) - 16$;

其中 R 为乳液平均粒径 d_{50} 与多羟基聚合物、以聚醇为佳分散体平均粒径之比。换言之, $R = \text{乳液 } d_{50} / \text{分散体 } d_{50}$ 。

羟基官能团数目与被掩蔽或未被掩蔽异氰酸酯官能团数目之比可以如上所述在非常宽的范围内变化。

低于化学计量的比值有利于提高塑性, 而比值高于化学计量会产生非常硬的涂层。很少能看到超出 $0.5 - 2$ 这一范围的比值。

然而, 在大多数情况下以及最常见的应用场合, 为了获得令人满意的清漆或涂料膜, 优选的是以当量表示的反应性封端异氰酸酯用量应当基本上等于以当量表示的游离与反应性醇官能团用量, 也就是说对应于化学计量。可以指出的是相对于化学计量存在 20% 左右的容限, 不过, 优选地仅采用 10 或 20% 左右的容限。

优选地按照于 1994 年 10 月 7 日公开的 NO. 2703358、于 1993 年 3 月 31 日提交的 NO. 9303795、标题为“Process for the Preparation of aqueous emulsions of advantageously masked (poly)isocyanate oils and/or gums and /or resins and emulsions obtained”的法国专利申请

所述技术制备异氰酸酯乳液。

关于本发明组合物的其它组分，该组合物可以另外含有至少一种用于释放被掩蔽的异氰酸酯的催化剂，尤其是潜在的或并非如此的锡基催化剂。可以认为这些催化剂可以存在于聚醇相之中、被掩蔽的异氰酸酯相之中、或分散于连续水相之中。最后，它们可以溶解于水相之中。

适用于本发明的聚醇分散体为涂料与清漆工业使用的传统产物，只是它们在粒度上彼此不同。通常是依据自由基或本体聚合传统方法以乳液形式得到的(共)聚合物。

毫微胶乳有利地由欧洲专利申请 No. 95/401795.3 所述方法获得或者或欧洲申请 No. 94/402370.4 所述被用作粘合剂的毫微胶乳。

更具体地，它们由亚烷基二醇丙烯酸酯、尤其是乙二醇甲基丙烯酸酯制得，它具有一个游离的“醇”官能团。

本发明方法制备作为超细粒乳液的胶乳，它不褪色，粒径分布较窄且易于再生产，其中表面活性剂的用量被降至最低限度。该方法的特征尤其在于递增地将单体与引发剂导入含水反应介质以便使反应介质的电离度保持恒定。

含有约 15—50%(重)固体产物的水基分散体的生产方法的实施方案包括下列步骤：

(a)递增地将一种或多种能够在水介质中聚合的烯属不饱和单体加入含有水和相对于每 100 份所述单体含有 6.3 份一种或多种表面活性剂的反应器中，

(b)递增地将一种或多种聚合引发剂加入所述反应器，和

(c)聚合所述烯属不饱和单体,使所述聚合单体的平均粒径小于100纳米。

在本发明优选实施方案中,采用由丙烯酸和酯衍生的单体,得到平均粒径小于50纳米的超细粒胶乳。

由该法获得的超细粒聚合物乳液不发生絮凝并且可以被水稀释。该聚合物颗粒具备多种物理性能上的优点,如良好的成膜性、易于渗透进入多孔基质,很高的比表面/体积比值、形式单一等。

关于非毫微胶乳聚醇来说,可以提及的产品实例为 Rhoplex^R AC-1024(对照1984年发表的记录表)。

在涂料的情况下,可以添加已知颜料,条件是它对于组合物的组分呈惰性。

虽然按照本发明可以采用未被掩蔽的异氰酸酯,但是由于它们在水中不很稳定,所以优选的异氰酸酯得到掩蔽,尤其是被公知的掩蔽剂如苯酚、脲酮以及特别是甲丁酮脲和吡唑掩蔽。

优选异氰酸酯中的至少一个异氰酸酯基的氮原子连接在有利地带有一个、优选地带二个氢原子的 SP^3 杂化碳上。非常有价值的情况是异氰酸酯中所有官能团(可能地以其优选方式)都具有这一特征。

可以被特别地提到的被掩蔽或未被掩蔽的异氰酸酯具有一个或多个异氰脲酸环和/或至少一个缩二脲或二聚物型官能团。

异氰酸酯优选具有二个上述特征,也就是说,在至少一个异氰酸酯官能团上即具有低聚物性又具有脂族烃特性。

上述组合物中的含水量有利地至少等于组合物质量三分之一,以至少2/5为佳。

优选的聚醇呈毫微胶乳的水分散体，其平均粒径低于 50 纳米。优选的是诸如可以导致异氰酸酯乳液絮凝的醇和胺之类水溶性化合物含量较低的水分散体。因此，非常希望不同醇与胺的累积含量低于引发异氰酸酯乳液絮凝的含量。

本发明同样涉及由本发明组合物得到的涂层。这些涂层可以通过交联获得，尤其是通过可能在一种或多种催化剂存在下释放被掩蔽异氰酸酯相对应的温度周围固化得到。

下面通过非限制性实例描述本发明。

实施例 1

TOLONATE D2^R 为基本上由甲乙酮肟掩蔽的三聚体组成的低聚物的混合物，该低聚物含有异氰酸酯环。

TOLONATE D2^R 为含有基本上由二甲基吡唑掩蔽的三聚体的异氰酸酯环的低聚物混合物。

毫微胶乳 42 为按照下列工艺制备的毫微胶乳分散体。借助准弹性光散射测量的平均直径为 32.5 纳米(流体动力学直径为 30—35 纳米)。它含有 30% 甲基丙烯酸甲酯单元、50% 丙烯酸丁酯单元和 20% 乙二醇甲基丙烯酸酯(甲基丙烯酸 2-羟乙酯)单元。其固含量为 29%，pH=2.5，T_g(玻璃转变温度)=15℃。

异氰酸酯经乳化成为乳液，其 $d_{50}=1.1$ 微米。粒径比值 $R=35$ 。

含有 20%(重)毫微胶乳 42 和 10%(重)Tolonate^R 的混合物为稳定流体。

相应的 9%毫微胶乳 42/9%Tolonate^R 混合物导致流体相与絮凝混合物之间发生宏观相分离。

实施例 2

Nanolatex R 27 为下述方法制备的毫微胶乳分散体。借助准弹性光散射测定的平均直径为 27.5 纳米(流体动力学直径为 20—35 纳米)。其中含有 40% 甲基丙烯酸甲酯单元、50% 丙烯酸丁酯单元和 10% 甲基丙烯酸乙二醇酯(甲基丙烯酸 2-羟乙酯)单元。其固含量为 30%， $\text{pH}=2.5$ ， $T_g(\text{玻璃转变温度})=20^\circ\text{C}$ 。

异氰酸酯被乳化为其中 $d_{50}=1.1$ 微米的乳液。粒径之比 $R=42$ 。含有 20%(重)Nanolatex R 27 和 10%(重)Tolonate^R 的混合物为稳定流体。

相应的 12% Nanolatex 42/12% Tolonate^R 混合物引起流体相与絮凝混合物之间发生宏观相分离。

实施例 3 实施例 1 和 2 的毫微胶乳的合成

通过以各实施例所示比例混合丙烯酸单体制备进料溶液。

在一独立的进料贮器中，加入 65pph 水，再加入 0.25pph 过二硫酸铵。在一独立的反应器中，将 3pph 十二烷基硫酸钠加入 195pph 水中并且在连续搅拌下将其加热至 85°C 。独立地制备引发剂水溶液的原因在于使合成方法的全部操作期间反应器中的电离度恒定。将 10%(体积)过二硫酸铵溶液加入加热的混合物中，并且以在 3 小时期间使进料溶液的导入保持稳定的速度加入引发剂与单体的溶液。继续搅拌 30 分钟反应混合物，随后将其冷却至 62°C 。将 0.1pph 偏亚硫酸氢钠溶于 24pph 水中并在 1 小时内将其导入反应混合物中。随后在 1 小时内将反应温度升至 85°C 。冷却该混合物至环境温度并且过滤。形成含水聚合物胶乳。