

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780033028.3

[51] Int. Cl.

C08G 18/32 (2006.01)

C09D 5/02 (2006.01)

C09D 7/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 8 月 19 日

[11] 公开号 CN 101511897A

[22] 申请日 2007.9.5

[21] 申请号 200780033028.3

[30] 优先权

[32] 2006.9.5 [33] US [31] 60/842,426

[86] 国际申请 PCT/US2007/019312 2007.9.5

[87] 国际公布 WO2008/030437 英 2008.3.13

[85] 进入国家阶段日期 2009.3.5

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 J·T·赫伊布雷希茨 A·费伯格
T·格劳 B·福格特-伯恩布里希
K·维兴

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 赵苏林 范 赤

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

流挂控制剂的含水组合物

[57] 摘要

本发明涉及包含流挂控制剂和水的流挂控制剂的含水组合物，该流挂控制剂包含至少一个脲基，其中该流挂控制剂是通过在水相中使以下 A) 与 B) 反应获得的：A) 至少一种亲含水多异氰酸酯，B) 至少一种氨基-官能化化合物，它选自：含至少一个伯氨基和至少一个羟基的胺，其中该至少一个伯氨基在伯碳原子上；含至少一个伯氨基的氨基醚，其中该至少一个伯氨基在伯碳原子上；和它们的混合物。本发明还涉及包含该流挂控制剂的含水组合物的涂料组合物。

1. 流挂控制剂的含水组合物,它包含水和至少一种含至少一个脲基的流挂控制剂,其中该流挂控制剂是通过在水相中使包含以下物质的组分反应获得的:

A) 至少一种具有至少两个异氰酸酯基的亲含水多异氰酸酯,

B) 至少一种氨基-官能化化合物,它选自:含至少一个伯氨基和至少一个羟基的胺,其中该至少一个伯氨基在伯碳原子上;含至少一个伯氨基的氨基醚,其中该至少一个伯氨基在伯碳原子上;和它们的混合物,和

C) 任选地,除氨基-官能化化合物 B) 以外的至少一种氨基-官能化化合物。

2. 权利要求 1 的含水组合物,包含 0.1-10wt%至少一种流挂控制剂,基于该流挂控制剂的含水组合物的总量计。

3. 权利要求 1-2 中任一项的含水组合物,包含 0.1-10wt%流挂控制剂, 99.9-20wt%水和 0-70wt%至少一种基料、涂料添加剂、颜料、填料和/或有机溶剂,其中该流挂控制剂、水和任选存在的至少一种基料、涂料添加剂、颜料、填料和/或有机溶剂的总量合计 100wt%。

4. 权利要求 1-3 中任一项的含水组合物,其中该流挂控制剂是通过使组分 A)、B) 和任选地, C) 在水相中在至少一种基料存在下反应获得的。

5. 权利要求 4 的含水组合物,包含 10-70wt%至少一种基料,基于该含水组合物的总量计。

6. 权利要求 1-5 中任一项的含水组合物,其中组分 A) 是用至少一个阴离子和/或非离子亲水基改性的多异氰酸酯。

7. 权利要求 6 的含水组合物,其中组分 A) 是用至少一个选自羧酸基、磺酸基、膦酸基、氧化乙烯基和它们的混合物的官能团改性的多异氰酸酯。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的含水组合物,其中组分 A) 是对称二异氰酸酯和/或此种对称二异氰酸酯的低聚物。

9. 含水涂料组合物,包含权利要求 1-8 中任一项的流挂控制剂的含水组合物。

10. 权利要求 9 的含水涂料组合物,包含

- a) 至少一种可水稀释的基料,
- b) 任选地, 至少一种交联剂,
- c) 水,
- d) 任选地, 普通的涂料添加剂、颜料和/或有机溶剂, 和
- e) 流挂控制剂的含水组合物, 其量使得该含水涂料组合物包含 0.1-30wt% 固体分的该流挂控制剂, 基于涂料组合物的总量计。

11. 权利要求 10 的含水涂料组合物, 包含 0.5-10wt% 固体分的该流挂控制剂, 基于涂料组合物的总量计。

12. 包含权利要求 9-11 中任一项的涂料组合物的透明涂料组合物。

13. 包含权利要求 9-11 中任一项的涂料组合物和至少一种颜料的颜料着色的涂料组合物。

14. 权利要求 1-8 中任一项的流挂控制剂的含水组合物的制备方法, 包括步骤

I) 提供水相,

II) 使包含以下物质的组分在该水相中反应:

A) 至少一种具有至少两个异氰酸酯基的亲含水多异氰酸酯,

B) 至少一种氨基-官能化化合物, 它选自: 含至少一个伯氨基和至少一个羟基的胺, 其中该至少一个伯氨基在伯碳原子上; 含至少一个伯氨基的氨基醚, 其中该至少一个伯氨基在伯碳原子上; 和它们的混合物, 和

C) 任选地, 除氨基-官能化化合物 B) 以外的至少一种氨基-官能化化合物。

流挂控制剂的含水组合物

发明领域

本发明涉及含脲流挂控制剂的含水组合物和含该流挂控制剂的含水组合物的、具有改进的用于汽车和工业涂料的流变性能的涂料组合物。本发明还涉及含脲流挂控制剂的含水组合物的制备方法。

相关技术的描述

漆和涂料的一个基本要求是它们必须良好流动（flow），但不流淌（run）。良好的流动要求粘度足够长时间地保持足够低以允许涂层的表面在表面张力影响下形成均匀光滑表面。然而，当涂层这样保持“开放”时，由于剪切力的影响，滴落可能在垂直面上发生。为了防止滴落，粘度必须尽可能高以阻止薄涂层流动。这意味着涂料的粘度必须在施涂期间和在施涂之后不久较低—以确保良好的—此后较高—以防止滴落。为了获得良好的流动而没有滴落，将流变性添加剂例如流挂控制剂添加到涂料中。

涂料组合物中的流挂控制剂（SCA）是众所周知的。它们可以是例如低分子量、半结晶的基于脲的有机化合物，它们也可以起抗沉降剂作用，此类化合物在低剪切速率/应力下赋予漆高粘度。

这些 SCA 在溶剂、基高固体和中固体涂料组合物中是尤其已知的，并且进行了描述。

例如，U.S. 4,311,622 公开了由基料和 SCA 制备的触变涂料组合物，该 SCA 是二异氰酸酯和一元胺或羟基一元胺的反应产物。该二异氰酸酯和一元胺之间的反应在惰性有机溶剂存在下并且优选在基料存在下进行。

类似地，EP-A-0 198 519 公开了包含 SCA 的触变涂料组合物，该 SCA 是二异氰酸酯和一元或二元胺的反应产物，该一元或二元胺含有伯胺基和醚基。另外，EP 192 304 公开了包含 SCA 的触变涂料组合物，该 SCA 是得自二异氰酸酯的异氰脲酸酯-三聚物和含至少一个伯胺基的胺的反应产物。那些 SCA 在有机溶剂存在下和在溶剂基基料配方存在下制备。需要基料的存在以能够在剪切下得到受控结晶过程而形成活性脲

颗粒网络。该 SCA 适合用于具有高固体含量的溶剂基涂料组合物，因为它们对流挂特别敏感。

针对日益严格的环境法规的背景，水基漆近年来在各种应用范围（包括载色剂涂漆）中变得越来越重要。包括提供水溶性或水可分散性基料用于水基漆的生产。此外，那些水基漆还要求添加剂，例如 SCA，所述添加剂特别适应用于含水涂料组合物并且当配合到含水组合物中时不显著提高该含水组合物中的有机溶剂含量。

因此，仍需要流挂控制剂的含水组合物和包含那些流挂控制剂的触变含水涂料组合物，该涂料组合物一方面显示希望的流变性和光学性能/外观，另一方面仅含有非常少量的有机助溶剂。该流挂控制剂的含水组合物应该普遍地适用于含水含颜料面涂料和透明澄清涂料以及含水颜色/或效应赋予底涂料和底漆。

发明概述

本发明涉及流挂控制剂的含水组合物，包含水和至少一种含至少一个脲基的流挂控制剂，

其中该流挂控制剂是通过在水相中使包含以下物质的组分反应获得的，

A) 至少一种具有至少两个异氰酸酯基的亲含水多异氰酸酯，

B) 至少一种氨基-官能化化合物，它选自：含至少一个伯氨基和至少一个羟基的胺，其中该至少一个伯氨基在伯碳原子上；含至少一个伯氨基的氨基醚，其中该至少一个伯氨基在伯碳原子上；和它们的混合物，和

C) 任选地，除氨基-官能化化合物 B) 以外的至少一种氨基-官能化化合物。

本发明还涉及流挂控制剂的含水组合物的制备方法，包括以下步骤：

I) 提供水相，

II) 使包含以下物质的组分在该水相中反应：

A) 至少一种具有至少两个异氰酸酯基的亲含水多异氰酸酯，

B) 至少一种氨基-官能化化合物，它选自：含至少一个伯氨基和至少一个羟基的胺，其中该至少一个伯氨基在伯碳原子上；含至少一个伯

氨基的氨基醚，其中该至少一个伯氨基在伯碳原子上；和它们的混合物，和

C) 任选地，除氨基-官能化化合物 B) 以外的至少一种氨基-官能化化合物。

本发明还涉及包含上述流挂控制剂的含水组合物的含水涂料组合物。

本发明尤其涉及包含以下物质的含水涂料组合物

- a) 至少一种可水稀释的基料，
- b) 任选地，至少一种交联剂，
- c) 水，
- d) 任选地，普通的涂料添加剂、颜料、填料和/或有机溶剂，和
- e) 流挂控制剂的含水组合物，它包含水和至少一种含至少一个脲基的流挂控制剂，

其中该流挂控制剂是通过在水相中使包含以下物质的组分反应获得的，

A) 至少一种具有至少两个异氰酸酯基的亲含水多异氰酸酯，

B) 至少一种氨基-官能化化合物，它选自：含至少一个伯氨基和至少一个羟基的胺，其中该至少一个伯氨基在伯碳原子上；含至少一个伯氨基的氨基醚，其中该至少一个伯氨基在伯碳原子上；和它们的混合物，和

C) 任选地，除氨基-官能化化合物 B) 以外的至少一种氨基-官能化化合物。

优选地，流挂控制剂的含水组合物按这样的量使用，即满足含水涂料组合物包含 0.1-30.0wt%，更优选 0.5-20.0wt% 的流挂控制剂，基于含水涂料组合物的总量计。

发明详述

本领域普通技术人员通过阅读以下详细描述将更容易地理解本发明的这些和其它特征和优点。应领会的是，上下文在独立实施方案的范围中为了清楚起见而描述的本发明的那些某种特征也可以组合地提供在单个实施方案中。相反地，在单个实施方案的范围中为了简便起见而描述的本发明的各种特征也可以单独地或按任何次级组合提供。此外，

单数形式也可以包括复数（例如，“一个”和“一种”可以是指一个，或一个或多个），除非上下文另外明确指示。

这里和下文中使用的术语（甲基）丙烯酸系应该认为是指甲基丙烯酸系和/或丙烯酸系。

除非另有说明，本文涉及的所有分子量（数均分子量和重均分子量）是通过 GPC（凝胶渗透色谱）使用聚苯乙烯作为标准物和四氢呋喃作为液相测定的。

缩写 SCA 这里和下文中应该指流挂控制剂。

含水涂料组合物是涂料组合物，其中当制备和/或施涂该涂料组合物时使用水作为溶剂或稀释剂。通常，含水涂料组合物包含 20-80wt% 水，基于该涂料组合物的总量计，并任选地包含至多 15wt%，优选小于 10wt% 有机溶剂，基于该涂料组合物的总量计。

水相是指水或水和至少一种有机溶剂的混合物，其中该混合物包含最大 50wt% 有机溶剂。优选地，水相包含 70-100wt% 水。

SCA 的含水组合物如下制备：使至少一种亲含水多异氰酸酯 A）和至少一种氨基-官能化化合物 B）和任选地至少一种氨基-官能化化合物 C）在水相中，尤其是水中反应。它可以在有基料或没有任何基料的情况下制备。

SCA 的含水组合物包含至少一种 SCA、水和任选地，有机溶剂。此外，SCA 的含水组合物可以包含普通的涂料添加剂，颜料和填料，和，如果需要的话，至少一种基料，特别是至少一种可水稀释的基料。

在一个实施方案中，SCA 的含水组合物由至少一种 SCA、水和任选地，普通涂料添加剂、颜料、填料和/或有机溶剂构成并且不含基料。

令人意外且非显而易见的是，有可能直接地在水相中，尤其是在水中制备流变活性 SCA，并且还在没有基料的情况下制备它们。还令人意外的是，当直接地在水相中制备本发明的 SCA 时，获得具有足够流变性能的稳定含水组合物。基于现有技术中公开的组合物，例如基于二异氰酸酯和苄胺的标准 SCA，的 SCA 不能直接地在水相中制备（在存在基料或不存在基料的情况下都不能）。现有技术的组合物没有流变响应或获得富含不充分分散的脲颗粒的组合物。

本发明的优点是可以在水相中在没有任何基料的情况下单独地制备 SCA。这允许使用 SCA 的含水组合物作为独立的添加剂，它可以添

加到差异悬殊的含水涂料组合物中，独立于涂料组合物的组成，尤其是独立于含水涂料组合物的基料/交联剂体系。

在另一个实施方案中，SCA 的含水组合物包含至少一种 SCA、水、至少一种基料（尤其是至少一种可水稀释的基料）和任选地，普通涂料添加剂、颜料、填料和/或有机溶剂。这还允许使用 SCA 的含水组合物作为独立的添加剂，它可以单独地添加到含水涂料组合物中。然而，必须确保 SCA 的含水组合物中存在的基料与含水涂料组合物的基料/交联剂体系相容。

SCA 的含水组合物中存在的基料可以是单一基料，基料的组合，交联剂，交联剂的组合，或至少一种基料和至少一种交联剂的组合。

为了简化，术语“基料”（存在于 SCA 的含水组合物中）以下将是指基料，基料的组合，交联剂，交联剂的组合，或至少一种基料和至少一种交联剂的组合。

本发明的 SCA 含水组合物优选包含 0.1-10wt% 至少一种 SCA，特别优选 0.5-4.wt% 至少一种 SCA，基于 SCA 含水组合物的总量。

特别地，本发明的 SCA 含水组合物优选包含 0.1-10wt%，特别优选 0.5-4.wt% SCA，99.9-20wt%，特别优选 99.5-30wt% 水和任选地，0-70wt%，特别优选 0-50wt% 基料、涂料添加剂、颜料、填料和/或有机溶剂，其中所有组分的总量合计 100wt%。

如果在存在基料的情况下，尤其是在可水稀释的基料存在下进行制备，则该基料按例如 10-70wt%，优选 20-60wt% 的量存在于 SCA 含水组合物中，基于 SCA 含水组合物的总量。

该 SCA 是通过使至少一种具有至少两个游离异氰酸酯基的亲含水多异氰酸酯 A) 与至少一种氨基-官能化化合物反应制备的，该氨基-官能化化合物选自：含至少一个伯氨基和至少一个羟基的胺，其中该至少一个伯氨基在伯碳原子上；含至少一个伯氨基的氨基醚，其中该至少一个伯氨基在伯碳原子上；和它们的混合物。

亲含水多异氰酸酯是指用亲水基，尤其是用化学引入的亲水基改性的任何多异氰酸酯，这种改性应注意该多异氰酸酯是水可分散的。待用来改性多异氰酸酯的亲水基可以是离子性，特别地阴离子亲水基和/或非离子亲水基。阴离子改性可以例如，通过将羧基、磺酸基和/或膦酸或磷酸基引入多异氰酸酯中来达到。非离子改性可以例如，通过引入聚氧化

乙烯单元来达到。用离子性，特别是用阴离子和非离子亲水基的混合改性也是可能的。

可以通过用中和剂部分或完全中和离子基将离子改性多异氰酸酯转化成水可分散性或水溶性的形式。

可以用碱中和阴离子基团。碱性中和剂的实例是氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁以及叔胺，特别是没有任何与异氰酸酯基反应的官能团的叔胺，例如三甲胺、三乙胺、二甲基乙胺、二甲基丁胺、N-甲基吗啉。

待用于本发明的亲含水多异氰酸酯的实例在以下文献中进行了描述：EP 443 138（具有化学固定的羧基）、EP 510 438（具有化学固定的羧基和氧化乙烯单元的含量）、EP 548 669（含 0.5-500 毫当量羧基的异氰酸根合羧酸）和 EP 1 287 052（通过使多异氰酸酯与 2-（环己基氨基）-乙磺酸和/或 3-（环己基氨基）-丙磺酸反应获得改性多异氰酸酯）。

通常，待用于本发明的亲含水多异氰酸酯或多异氰酸酯混合物以至少 2.0，例如 2.0-4.0 的 NCO 官能度为特征。亲含水多异氰酸酯包含足够量的亲水基以使它们变得水溶性或水可分散，例如基于多异氰酸酯固体 1-60wt%，优选 5-40wt% 离子和/或非离子亲水基。

作为本发明亲含水多异氰酸酯的基础，可以使用具有上面所提及的官能度的任何脂族、芳脂族、环脂族或芳族多异氰酸酯。多异氰酸酯通常包含 3-40，优选 4-20 个碳原子。优选使用对称二异氰酸酯和/或此种二异氰酸酯的低聚物，例如此种对称二异氰酸酯的三聚物。优选使用对称脂族或环脂族二异氰酸酯和/或此种二异氰酸酯的低聚物，例如此种对称二异氰酸酯的三聚物。可以提及的二异氰酸酯的适合的实例是以下：四亚甲基-1,4-二异氰酸酯、六亚甲基-1,6-二异氰酸酯、二环己基二甲基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、环己基-1,4-二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、1,5-二甲基-2,4-二（二异氰酸根合甲基）苯、1,5-二甲基-2,4-二（二异氰酸根合乙基）苯、1,3,5-三甲基-2,4-二（二异氰酸根合甲基）苯、1,3,5-三乙基-2,4-二（二异氰酸根合甲基）苯和异佛尔酮二异氰酸酯。还可以使用那些二异氰酸酯的低聚物，例如二异氰酸酯的二聚和/或三聚衍生物，例如脲二酮、异氰脲酸酯和缩二脲类似物。多异氰酸酯还可以包含碳二亚胺、脲基甲酸酯、脲烷和脲基。优选的是六亚甲基-1,6-二异氰酸酯的低聚物，特别优选的是六亚甲基-1,6-二异氰酸酯的异氰脲酸酯

-三聚物。

通常，多异氰酸酯可单独地或组合使用。多异氰酸酯可以在它们用于 SCA 之前被如下改性：使用摩尔过量的异氰酸酯基使它们与例如 OH 官能化化合物例如 OH 官能化的聚酯和/或聚氨酯前体反应。

通常，当制备多异氰酸酯时，用亲水基改性该多异氰酸酯。这可以如上面提及的参考文献所述那样进行。亲含水多异氰酸酯也是可商购的，例如从 Bayer 以商品名 Bayhydur® 2570 和 Desmophene XP 2410 或等效产品，例如从 Rhodia 商购。

但是在水相中在多异氰酸酯上原位形成水可分散基团也是可能的。多异氰酸酯上的水可分散基团可以原位例如经由至少一部分异氰酸酯基与聚氧化乙烯衍生物和/或与羟基、巯基和/或氨基酸的反应形成，该聚氧化乙烯衍生物具有可与异氰酸酯基反应的基团（例如羟基封端聚亚烷基二醇）。

用上面提及的化合物，例如用羧酸、磺酸和/或膦酸基团将常规疏含水多异氰酸酯（即没有特别亲水化的多异氰酸酯）原位亲水化可以如下进行：正好在使多异氰酸酯与胺化合物 B）反应前，将该官能化化合物添加到在水相中的多异氰酸酯组分 A）中。可以用于亲水化的氨基和酸官能化化合物是氨基羧酸、氨基磺酸和氨基膦酸。适合的氨基一元羧酸的实例是甘氨酸（氨基乙酸）、丙氨酸、4-氨基丁酸、6-氨基己酸、6-苯甲酰基-氨基-2-氯己酸、草尿酸、苯胺基（anilido）乙酸、2-羟基-吡啶-3-羧酸、2-乙氨基苯甲酸、N-2（2-羧基苯基）-氨基乙酸、N-苯基氨基乙酸、3,4-二氨基苯甲酸和 5-（4'-氨基苯甲酰基-氨基）-2-氨基苯甲酸、肌氨酸、甲硫氨酸、α-丙氨酸、β-丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、苯基丙氨酸、半胱氨酸、组氨酸、赖氨酸。适合的氨基二元羧酸的实例是 5-氨基苯-二羧酸、天冬氨酸和谷氨酸。

适合的氨基磺酸的实例是 3-（2-氨基乙氨基）丙烷磺酸、3-环己基氨基丙烷-1-磺酸、2-环己基氨基乙烷磺酸、3-氨基-1-丙磺酸、牛磺酸、甲基牛磺酸、丁基牛磺酸、1-胍-二磺酸、对氨基苯磺酸、N-苯基-氨基甲烷-磺酸、4,6-二氯苯胺-磺酸-2、亚苯基二胺-1,3-二磺酸-4,6、N-乙酰基萘胺-1-磺酸-3、萘胺-1-磺酸、萘胺-2-磺酸、萘胺-二磺酸、萘胺-三磺酸、4,4'-二（对-氨基-苯甲酰基-氨基）-二苯脲-二磺酸-3,3'、苯基-胍-二磺酸-2,5、2,3-二甲基-4-氨基偶氮苯-二磺酸-4'-5、吡啶-二磺酸-2,7、3-

氨基-苯甲酸-1-磺酸-5,3-氨基-甲苯-N-甲磺酸、4,6-二氨基苯-二磺酸-1,3、2,4-二氨基-甲苯-磺酸-5、4,4'-二氨基二苯基-二磺酸-2,2'、2-氨基苯酚-磺酸-2,2-氨基-茴香醚-N-甲烷磺酸和2-氨基-二苯胺-磺酸。

常规疏含水多异氰酸酯的原位亲水化在同一申请人的 EP 1704928 和 EP 1671990 中进行了更详细地描述。

在 SCA 的制备中使用亲含水多异氰酸酯是重要的。当使用非亲含水多异氰酸酯,即没有特别用亲水基改性或用亲水基原位改性的普通常规多异氰酸酯时,不可能获得 SCA 的稳定的无种子含水组合物。

待用于制备根据本发明的 SCA 的第二组分是组分 B),选自含至少一个伯氨基和至少一个羟基的胺,其中该至少一个伯氨基在伯碳原子上;含至少一个伯氨基的氨基醚,其中该至少一个伯氨基在伯碳原子上;和它们的混合物的氨基-官能化化合物。组分 B)对提供稳定的 SCA 含水组合物是关键的。

例如,满足上面所提及的结构要求的所有羟基-官能化的脂族和/或芳脂族一元和多元胺可以用作组分 B)。该一元和多元胺例如具有 61-5000 的分子量(Mn)。适合的组分 B)的实例是含 1-18 个碳原子,优选 1-8 个碳原子的烷醇胺、烷基烷醇胺和/或芳基烷醇胺。适合的羟基-一元胺是一羟基-一元胺,例如 2-氨基乙醇、3-氨基丙醇、1-氨基-2-丙醇、5-氨基戊醇和多羟基-一元胺,例如三羟甲基氨基甲烷、2-乙基-2-氨基-1,3-二羟基丙烷。另外,羟基-二胺可以用作组分 B)例如, N-(2-氨基乙基)乙醇胺、N-(3-氨基丙基)丙醇胺。

在伯碳原子上具有至少一个伯氨基的氨基醚也可以用作组分 B)。适合的氨基醚是(环)烷氧基(环)烷基一元和二元胺。该醚胺通常包含至多 55 个碳原子,优选 1-24,更尤其是 1-12 个碳原子。醚胺的适合的实例是烷氧基乙胺、烷氧基丙胺,例如 2-甲氧基乙基胺、2-乙氧基乙基胺、3-甲氧基-1-丙胺、3-乙氧基-1-丙胺、1-甲氧基甲基丙胺、1,1-二甲氧基-2-丙胺、3-乙氧基-1-丙胺、3-丁氧基-1-丙胺、3-(2-乙基己氧基)-1-丙胺、3-十三烷氧基丙胺、3-硬脂酰氧基丙胺、对-甲氧基苄胺、3,4-二甲氧基苄胺、对-甲氧基苯乙胺、3,4-二甲氧基苯基-乙胺、9-苯氧基-4,7-二氧杂壬-1-胺、2-甲基-4-甲氧基苯胺、2,5-二甲氧基-苯胺、糠胺、四氢糠胺、2-(4-吗啉基)乙胺、4-(3-氨基丙基)吗啉、2,2'-氨基乙氧基乙醇、4,7-二氧杂癸烷-1,10-二胺、4,9-二氧杂癸烷-1,12-二胺、7-甲基-4,10-

二氧杂十三烷-1,13-二胺、4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺。

醚胺的其它适合的实例是从 Huntsman 的以商品名 Jeffamine® 获知的更高分子量聚醚胺。

氨基-官能化化合物 B) 可以单独地或彼此结合地使用。它们也可以与除氨基-官能化化合物 B) 以外的至少一种附加氨基-官能化化合物 C) 结合使用, 前提条件是亲含水多异氰酸酯 A) 的异氰酸酯官能团的至少一个已经被胺化合物 B 的氨基改性。那些附加的胺具有例如 70-5000 的分子量 (Mn)。胺 C) 可以是具有至少一个伯和/或仲氨基的胺。胺化合物 C) 的实例是二烷醇胺, 例如二乙醇胺、二异丙醇胺、2-氨基-1-丁醇、咪唑、4(5)-硝基咪唑、2-或 4-甲基咪唑啉嗪、N-乙基哌嗪、1-(2-羟乙基) 哌嗪吗啉、2,6-二甲基吗啉六亚甲基亚胺、哌啶吡咯烷和 N-甲基乙醇胺。

也可以使用伯胺和例如环氧基衍生物的反应产物。

在多异氰酸酯 A)、氨基-官能化化合物 B) 和任选的氨基-官能化化合物 C) 之间的用于制备 SCA 的反应中, 通常可以相对于化学计量过量地采用多异氰酸酯或胺化合物。优选地, NCO:NH/NH₂ 的摩尔比是大约 1, 但是如果特定目的需要, 可以使用过量的 NCO 或 NH/NH₂。例如, 氨基-官能化化合物 B) 和 C) 的氨基与多异氰酸酯的异氰酸酯基的摩尔比可以在 0.7-1.5 的范围内, 然而, 该比例将优选是 1:1。

附加的胺 C) 必须经选择以致组分 B) 和 C) 与多异氰酸酯 A) 的反应产物是假塑性的并且在水中稳定。假塑性是指反应产物 (SCA) 在 300rpm 下的高剪切粘度至少比在 3rpm 下的粘度低 5 倍, 各自在 3wt% 的 SCA 在水中的组成下测量。

当使用附加的胺 C) 时, 它必须确保亲含水多异氰酸酯的至少一个 NCO 基与胺化合物 B) 起反应并且其余 NCO 基与其它胺化合物 C) 反应满足胺化合物 B) 和其它胺化合物 C) 的比例产生稳定的流变活性脲反应产物。该比例取决于胺化合物 B) 和其它胺化合物 C) 的精确结构。组合物中的其它胺化合物 C) 的使用实现与最终漆组合物中的基料的改进的相容性, 并且帮助优化所需流变性曲线 (例如触变 vs 假塑性)。

为了简化, 术语氨基-官能化化合物 B) 在下文中应是指氨基-官能化化合物 B) 和任选地, 至少一种附加的氨基-官能化化合物 C)。

根据本发明, 通过使组分 A) 和 B) 直接地在水相中, 优选直接地

在水中反应制备 SCA。组分 A) 和 B) 之间的反应可以在 0-95°C，优选 10-40°C 的范围内进行。

组分 A) 和 B) 之间的反应可以如下进行：将氨基-官能化化合物 B) 或多异氰酸酯 A) 添加到水相中，随后添加并混合另一种组分。两种组分也可以混合，然后作为混合物添加到水相中。必须确保多异氰酸酯尽可能少地与水发生反应。

如果需要的话，多异氰酸酯 A) 和/或胺化合物 B) 的添加可以按一个或数个步骤进行。

虽然一般可以按任何任意选择的方式，例如上面描述的方式将组分 A) 和 B) 的反应结合，但是优选应该将多异氰酸酯 A) 添加到氨基-官能化化合物 B) 中，即将氨基-官能化化合物 B) 与水相混合，随后将多异氰酸酯 A) 添加到水相中。优选地，通过快速或受控添加到含氨基-官能化化合物 B) 的水相中（例如在搅拌下）来添加多异氰酸酯 A)。

即使不优选，但仍可将胺化合物 B) 添加到含多异氰酸酯的水相中。胺化合物 B) 和多异氰酸酯 A) 也可以同时地添加到水相中。

含 SCA 的含水组合物例如具有 100-100000cps，优选 500-10000cps 的粘度。这里使用的粘度是起始粘度，即含水组合物在添加其它任选组分，例如添加剂和颜料之前的粘度。通过 Brookfield 在 2-20rpm 下测量粘度。含 SCA 的最终含水组合物是流变活性的，这是指高剪切粘度显著地低于低剪切粘度。所谓的高剪切粘度是指在大于 300rpm 的剪切速率或相应的剪切应力下测量的粘度。通过终止施加在含 SCA 的最终含水组合物上的应力并切换到低剪切速率（小于 1rpm）或低剪切应力，粘度相当迅速地（假塑性行为）或缓慢地（触变行为）增加。胺化合物 B) 和 C)、亲含水多异氰酸酯 A) 和任选存在的基料的选择决定最终流变性曲线。

在 SCA 在水相中的构建反应完成之后，还可能添加最终含水涂料组合物的其它成分例如普通涂布添加剂、颜料、填料和最后少量的有机溶剂。

如果在基料，优选可水稀释的基料存在下进行组分 A) 和 B) 的反应，则在可水稀释基料的具有 > 500cps，更优选 1000 或高于 1000cps 的粘度的水分散体中进行该反应。粘度上限可以是例如 30,000 cps。可水稀释基料 A) 的水分散体的粘度的优选范围是 >500-30,000，更优选的范

围是 1000-10,000cps。通过 Brookfield 在 2-20rpm 下测量粘度。这里使用的粘度是水分散体的起始粘度，即可水稀释基料的水分散体在添加组分 A) 和/或 B) 之前的粘度。如果在可水稀释基料的粘度小于 500cps 的水分散体中制备 SCA，则得到具有块体和种子的不稳定 SCA 组合物。可水稀释基料的水分散体的所需粘度可以由该可水稀释基料本身产生或可以通过向该可水稀释基料的水分散体中添加普通增稠剂来获得。普通的增稠剂是例如，碱可溶胀的增稠剂、联合增稠剂、硅石和膨润土。

可水稀释基料的水分散体可以具有例如 10%-65wt% 的固体含量。

然而，当在可水稀释基料的存在下制备 SCA 时，必须确保基料的官能团不与多异氰酸酯 A) 和胺化合物 B) 反应。所述基料可以例如是用于含水涂料组合物的基料。那些基料在下面进行了更详细描述。

本发明还涉及包含上述 SCA 的含水组合物的含水涂料组合物。含 SCA 的含水组合物的含水涂料组合物优选包含 0.1-30wt%，特别优选 0.5-10wt% 该 SCA 的固体，基于涂料组合物的总量。

在一个实施方案中，含水涂料组合物优选包含：

10-90wt% 固体分的至少一种可水稀释基料 a)，

0-70wt% 固体分的至少一种固化剂 b)，

30-60wt% 固体分的水 c)，

0-70wt% 固体分的普通涂料添加剂、颜料、增量剂和/或有机溶剂 d)，

和

至少一种上面所限定的 SCA 的含水组合物 e)，其用量满足该含水涂料组合物包含 0.1-30wt% 固体分的该 SCA，基于涂料组合物的总量，

其中组分 a) -e) 的 wt% 合计 100%。

根据本发明的涂料组合物的组分 a) 包含可水稀释基料，该可水稀释基料可以含有适合于与合适的交联剂发生交联反应的官能团。

可以使用的可水稀释基料不受任何特别的限制。通常用来制备含水涂料组合物（例如在汽车和工业涂料领域）的所有可水稀释基料可以用作基料组分 a)。那些可水稀释基料以及基料的制备方法是本领域普通技术人员已知的并且在各种专利和其它文献中进行了详细地公开。可水稀释基料的实例是聚氨酯（脲）树脂、聚酯树脂、（甲基）丙烯酸系共聚物树脂、环氧树脂、聚硅氧烷树脂、醇酸树脂、纤维素酯、蜜胺树脂和由它们衍生的任何混合基料。混合基料包含至少两种基料的，具体来

说，从聚氨酯（脲）树脂、聚酯树脂和（甲基）丙烯酸系共聚物树脂中选出的至少两种基料的结合物，其中所述存在至少两种的基料以共价键方式键接在一起和/或呈互穿树脂分子形式。

可水稀释基料 a) 可以包含非官能化的或反应性的树脂。基料可以物理上干燥、自交联或外部交联性的。交联可以例如，通过离子和/或自由基聚合、缩聚和/或加聚反应进行。化学可交联基料体系包含可交联官能团。适合的官能团是例如，羟基、封端羟基、封端异氰酸酯基、乙酰乙酰基、不饱和基（例如，（甲基）丙烯酰基和烯丙基）、环氧基团、羧基、氨基甲酸酯胺基和封端胺基。

在可交联配方情况下的可水稀释基料是具有明确结构具有例如 500-500,000 g/摩尔，优选 1100-300,000 g/摩尔的数均分子量 M_n 的低聚物和/或聚合物和/或化合物。它们也可以按大于 500 000 g/摩尔的数均分子量 M_n 存在或在不可交联配方的情况下以具有无限分子量的微凝胶形成存在，例如作为聚氨酯和/或丙烯酸系微凝胶存在，它们可以用于例如水基底涂剂。在此类配方中，可以存在其它的基料。

为了确保基料 a) 的足够的水可稀释度，按适合的方式将这些基料改性以赋予它们亲含水。基料 a) 可以是离子的（阴离子和/或阳离子）和/或非离子改性的。优选阴离子和/或非离子改性。阴离子改性可以例如，通过引入至少部分中和的羧基或磺酸基来达到。可以用碱中和阴离子基团。非离子改性可以例如，通过引入聚氧化乙烯单元来达到。或者，或除此之外，还可能经由外部乳化剂获得水可稀释性。

本发明的涂料组合物可以任选地包含至少一种交联剂 b)，该交联剂能够参加与基料组分 a) 的反应性官能团的交联反应。可以使用的交联剂不受任何特别的限制。通常用来制备含水涂料组合物（例如在汽车和工业涂料领域）的所有交联剂可以用作组分 b)。那些交联剂以及交联剂的制备方法是本领域普通技术人员已知的并且在各种专利和其它文献中进行了详细地公开。取决于基料组分 A) 的反应性官能团的类型，例如，可以使用以下交联剂：具有游离异氰酸酯基或至少部分封端的异氰酸酯基的多异氰酸酯，多环氧化物，聚缩醛，聚酐，多元羧酸化合物，烷氧基硅烷化合物，多胺，氨基甲酸酯官能化的树脂和胺/甲醛缩合树脂，例如，蜜胺树脂。

基料/交联剂的优选的组合是：羟基官能化的基料和多异氰酸酯，羟

基官能化的基料和封端多异氰酸酯和/或蜜胺树脂。

技术人员从聚氨酯化学获知，具有羟基的基料是例如，聚氨酯、(甲基)丙烯酸系共聚物、聚酯、聚醚和得自它们的杂化物，它们用于配制含水涂料组合物。它们各自可以单独地使用或彼此结合地使用。

基料组分 a) 和交联剂 b) 按这样的比例使用，即使得组分 A) 的反应性官能团与交联剂 B) 的相应反应性基团的当量比可以是 5:1-1:5，例如，优选 3:1-1:3，特别优选 1.5:1-1:1.5。

涂料组合物还可以包含颜料和/或填料。漆料中使用的有机或无机类型的所有颜色和/或特殊效应赋予颜料适合于颜料。无机或有机着色颜料的实例是二氧化钛、微粉二氧化钛、氧化铁颜料、炭黑、偶氮颜料、酞菁颜料、喹吖啶酮或吡咯并吡咯颜料。特殊效应颜料的实例是金属颜料例如，铝或铜，干涉颜料，例如涂有二氧化钛的铝、涂覆的云母、石墨效应颜料。填料的实例是二氧化硅、硫酸钡、滑石、硅酸铝和硅酸镁。

涂料组合物还可以包含普通的添加剂。这些添加剂是漆工业中通常使用的添加剂。此类添加剂的实例是光稳定剂，例如，基于苯并三唑和 HALS 化合物的光稳定剂，不同于根据本发明制备的 SCA 的流变性添加剂，增稠剂例如交联的多元羧酸或聚氨酯，消泡剂，湿润剂和交联反应的催化剂。按本领域普通技术人员熟悉的一般量添加添加剂。

涂料组合物另外包含水，例如，30-60wt%，和可能地，少量有机溶剂，例如至多 15wt%，优选小于 10wt%，基于全部涂料组合物计。有机溶剂是涂料技术中常规使用的溶剂。它们可以来源于基料的制备或是单独添加的。适合的溶剂的实例是一元醇或多元醇，例如丙醇、丁醇、己醇；二醇醚或酯，例如，二乙二醇二烷基醚、二丙二醇二烷基醚，各自具有 C1-C6-烷基，乙氧基丙醇、丁基乙二醇；二醇，例如，乙二醇、丙二醇、N-甲基吡咯烷酮和酮，例如甲基乙基酮、丙酮、环己酮；芳族或脂族烃，例如，甲苯、二甲苯或直链或支化脂族 C₆-C₁₂-烃。如果存在有机溶剂，则优选是水可混溶性有机溶剂。

本发明的含水涂料组合物可以如下制备：按已知的方式制备常规含水涂料组合物，例如含水底涂料或含水透明涂料，并在涂料组合物的制备期间或涂料组合物的制备之后将含 SCA 的含水组合物作为添加剂添加。通常，可以将 SCA 的含水组合物与含水涂料组合物的其它成分混合，例如与含水基料，常规涂料添加剂，例如增稠剂、颜料、填料和/

或甚至（如果不优选）与有机溶剂混合。

当在涂料组合物的制备之后添加含 SCA 的含水分散体时，它可以作为独立的模块式组分添加，例如作为模块式混合体系（例如配制具有许多不同颜色的涂料组合物的包含数种混合颜料的混合体系）的组分添加。含 SCA 的含水组合物是长期稳定的并且与许多相应的颜料体系非常相容在这里证明是有利的。它还可以容易地引入到含水涂料组合物中并且赋予该涂料组合物所需流变性。此外，含 SCA 的含水组合物改进颜料，例如铝薄片和其它颜料和填料的抗沉降性，例如在含颜料基础涂料和底漆中的抗沉降性。

可以制备透明的或颜料着色的涂料组合物。因此，本发明的涂料组合物适合用作透明涂料但是可以用常规颜料着色并且用作纯色或效应面涂料，赋予彩色和/或特殊效应的底涂料或下层涂料例如密封剂、底漆或底漆二道漆。它们可以用来涂覆具有单一涂层的基材或在多涂层基材内的基材。含水涂料组合物可以包含单-组分含水涂料组合物或可通过混合两种或更多种单独储存的组分制备的含水涂料组合物。

根据本发明，可以使用已知的方法，尤其是通过喷涂施涂涂料组合物。所获得的涂料组合物可以在室温下固化或在更高的温度下，例如，高达 80℃，优选在 20-60℃下强制固化。然而，它们甚至可以在例如，80-160℃的更高的温度下固化。固化温度取决于固化化学过程以及含水涂料组合物的应用领域。

根据本发明，涂料组合物适合于汽车和工业涂料。在汽车涂料领域中，涂料可以用于车辆生产线涂漆和车辆和车辆部件重涂饰以及用于涂覆大车辆和运输车辆，例如卡车、公共汽车和列车。对于车辆生产线涂漆，例如，使用 80-140℃的烘烤温度，优选 110-130℃。对于重涂饰，使用例如，20℃-80℃，特别是 20-60℃的固化温度。

根据本发明，提供了 SCA 的稳定含水组合物，它们易于引入含水涂料组合物中。基于亲含水多异氰酸酯 A) 和氨基-官能化化合物 B) 的 SCA 的含水组合物可以引入到含水涂料组合物中，而不要求使用大量有机溶剂来确保，例如合适的施用粘度和所得涂层的良好外观。SCA 和根据本发明制备的 SCA 的含水组合物显示与最终含水涂料组合物的成分的优异相容性。如此制备的含水涂料组合物显示改进的流变性能，即所涂覆的组合物的改进的流挂。所得涂料显示良好的流动和低的流淌

倾向。它们不含表面缺陷，例如针孔、下垂和弧坑。另外，可以使用根据本发明的 SCA 的含水组合物制备无色透明澄清涂料。

除非特意另外指出，本申请中规定各种范围时使用的数值是作为近似值给出的，就像给定范围内的最小和最大值前面都有单词“大约”那样。这样，超过和低于给定范围的微小改变可以用来获得与该范围内的值基本上相同的结果。此外，这些范围的公开内容认为是连续范围，包括最小和最大值之间的每一值，包括该范围的最小和最大端点。

将参照以下实施例进一步描述本发明。所有份和百分率按重量计，除非另有说明。

实施例

SCA 的含水组合物的制备（根据本发明）

实施例 1

在配备有高速搅拌器（Cowless disk）的反应器中，在室温下将 897.5 份水与 22.9 份乙醇胺混合。在高剪切下，尽可能快地添加 77.1 份 Bayhydur XP 2570（100%固体分的用磺酸基改性的得自 1,6-六亚甲基二异氰酸酯的三异氰脲酸酯，得自 Bayer），接着用 2.5 份乙氧基丙醇进行冲洗步骤。保持该混合物 15 分钟。

获得非常粘性的触变分散体，它基本上不含种子。

实施例 2

在配备有高速搅拌器（Cowless disk）的反应器中，在室温下将 897.5 份水与 20 份乙醇胺混合。在高剪切下，尽可能快地添加 80 份 Bayhydur 3100（100%固体分的用甲氧基聚氧化乙烯改性的得自 1,6-六亚甲基二异氰酸酯的三异氰脲酸酯，得自 Bayer），接着用 2.5 份乙氧基丙醇进行冲洗步骤。保持该混合物 15 分钟。

获得非常粘性的触变分散体，它基本上不含种子。

实施例 3

在配备有高速搅拌器（Cowless disk）的反应器中，在室温下将 897.5 份水与 30.3 份 3-甲氧基丙胺混合。在高剪切下，尽可能快地添加 69.7 份 Bayhydur XP 2570（100%固体分的用磺酸基改性的得自 1,6-六亚甲基

二异氰酸酯的三异氰脲酸酯，得自 Bayer)，接着用 2.5 份乙氧基丙醇进行冲洗步骤。保持该混合物 15 分钟。

获得非常粘性的触变分散体，它基本上不含种子。

SCA 的含水对比组合物的制备

对比实施例 1

在配备有高速搅拌器 (Cowless disk) 的反应器中，在室温下将 897.5 份水与 37.1 份三羟甲基氨基甲烷 (Dow-Angus) 混合。在高剪切下，尽可能快地添加 62.9 份 Bayhydur XP 2570 (100% 固体分的用磺酸基改性的得自 1,6-六亚甲基二异氰酸酯的三异氰脲酸酯，得自 Bayer)，接着用 2.5 份乙氧基丙醇进行冲洗步骤。保持该混合物 15 分钟。

获得似液体的分散体，它对沉降不稳定。

SCA 反应产物作为块体/大晶体沉淀出来。

对比实施例 2

在配备有高速搅拌器 (Cowless disk) 的反应器中，在室温下将 897.5 份水与 36.7 份 2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇 (Dow-Angus) 混合。在高剪切下，尽可能快地添加 63.3 份 Bayhydur XP 2570 (100% 固体分的用磺酸基改性的得自 1,6-六亚甲基二异氰酸酯的三异氰脲酸酯，得自 Bayer)，接着用 2.5 份乙氧基丙醇进行冲洗步骤。保持该混合物 15 分钟。

获得似液体的分散体，它对沉降不稳定。

对比实施例 3

在配备有高速搅拌器 (Cowless disk) 的反应器中，在室温下将 897.5 份水与 34.3 份苺胺混合。在高剪切下，尽可能快地添加 65.7 份 Bayhydur XP 2570 (100% 固体分的用磺酸基改性的得自 1,6-六亚甲基二异氰酸酯的三异氰脲酸酯，得自 Bayer)，接着用 2.5 份乙氧基丙醇进行冲洗步骤。保持该混合物 15 分钟。

获得似液体的分散体，它对沉降不稳定。

对比实施例 4

在配备有高速搅拌器 (Cowless disk) 的反应器中，在室温下将 897.5

份水与 33.9 份二乙醇胺混合。在高剪切下，尽可能快地添加 66.1 份 Bayhydur XP 2570（100%固体分的用磺酸基改性的得自 1,6-六亚甲基二异氰酸酯的三异氰脲酸酯，得自 Bayer），接着用 2.5 份乙氧基丙醇进行冲洗步骤。保持该混合物 15 分钟。

获得似液体的分散体，它对沉降不稳定。

对比实施例 5

在配备有高速搅拌器（Cowless disk）的反应器中，在室温下将 897.5 份水与 30.3 份 2-氨基-1-丁醇（Dow-Angus）混合。在高剪切下，尽可能快地添加 69.7 份 Bayhydur XP 2570（100%固体分的用磺酸基改性的得自 1,6-六亚甲基二异氰酸酯的三异氰脲酸酯，得自 Bayer），接着用 2.5 份乙氧基丙醇进行冲洗步骤。保持该混合物 15 分钟。

获得似液体的分散体，它对沉降不稳定。

透明涂料的制备

将实施例 1-3 的 SCA 的含水组合物引入到在可商购的在混合羟基和异氰酸酯组分之后的含水二组分透明涂料（含羟基官能化（甲基）丙烯酸系共聚物和多异氰酸酯硬化剂）中。将该透明涂料涂覆到预涂有常规底漆二道漆和水基含颜料底涂料的金属片上并在 60℃下固化 30 分钟。

如此获得的无色透明澄清涂料显示改进的流变性。所涂覆的涂料显良好的流动和低的流淌倾向。所得涂料还显示优异的外观，即它们不含表面缺陷，例如针孔、下垂和弧坑。