



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104105732 B

(45)授权公告日 2017.05.31

(21)申请号 201280064876.1

(72)发明人 M.中尾 H.森田

(22)申请日 2012.12.20

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104105732 A

代理人 石克虎 万雪松

(43)申请公布日 2014.10.15

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C08G 18/70(2006.01)

2011-286280 2011.12.27 JP

C09D 175/12(2006.01)

2012-226815 2012.10.12 JP

C08G 18/38(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.06.27

C08G 18/62(2006.01)

C08G 18/79(2006.01)

C08G 18/65(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/EP2012/076375 2012.12.20

CN 1880393 A, 2006.12.20,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/098186 EN 2013.07.04

US 6077901 A, 2000.06.20,

US 5075370 A, 1991.12.24,

US 5736604 A, 1998.04.07,

(73)专利权人 科思创德国股份有限公司
地址 德国勒沃库森

审查员 陈涛

权利要求书1页 说明书13页

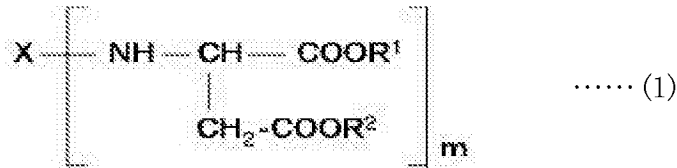
(54)发明名称

水性氨基甲酸酯树脂组合物

(57)摘要

本发明的目的是提供一种甚至在低温环境下也具有高反应性、优异的干燥特性等的水性氨基甲酸酯树脂组合物。提供一种水性氨基甲酸酯树脂组合物,主要由下面(A)组分组成且含有下面(B)和(C)组分:(A)亲水性多元醇、(B)水可分散性多异氰酸酯、(C)具有仲氨基的天冬氨酸酯。

1. 一种水性氨基甲酸酯树脂组合物,其包含
 (A) 亲水性多元醇,
 (B) 水可分散性多异氰酸酯,和
 (C) 具有仲氨基的下面通式(1)的天冬氨酸酯:



其中m是2或以上的整数,和X是从脂族、脂环族或芳族的多胺中除去m个氨基而获得的基团,和R¹和R²是对异氰酸酯非活性的有机基团,它们可以相同或相互不同,

其中具有仲氨基的天冬氨酸酯(C)与亲水性多元醇(A)和具有仲氨基的天冬氨酸酯(C)的总重量之比是15-50重量%。

2. 根据权利要求1的水性氨基甲酸酯树脂组合物,其中水可分散性多异氰酸酯(B)是具有亲水性基团的多异氰酸酯和不含亲水性基团而是具有2000 mPa·s /25℃或更低的粘度的多异氰酸酯的至少一种。

3. 根据权利要求1或2的水性氨基甲酸酯树脂组合物,其中NCO指数是1.2-1.6。

4. 根据权利要求1或2的水性氨基甲酸酯树脂组合物,其中亲水性多元醇(A)是由阴离子基团而使其具有亲水性的多元醇。

5. 根据权利要求1或2的水性氨基甲酸酯树脂组合物,其中亲水性多元醇(A)的数均分子量(M_n)为500-50000。

6. 根据权利要求1或2的水性氨基甲酸酯树脂组合物,其中亲水性多元醇(A)的羟基值为10-300 mg KOH/g。

7. 根据权利要求1的水性氨基甲酸酯树脂组合物,其中m为2-4的整数。

8. 根据权利要求1的水性氨基甲酸酯树脂组合物,其中R¹和R²选自具有1-9个碳原子数的烷基,或者R¹和R²可以与β碳原子一起形成脂环族环或杂环,并且在100℃或更低的温度下形成对氢或异氰酸酯基团非活性的有机基团。

9. 根据权利要求1的水性氨基甲酸酯树脂组合物,其中X是从如下化合物中除去m个氨基而获得的基团:1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基-环己烷、双-(4-氨基环己基)-甲烷、双-(4-氨基-3-甲基环己基)-甲烷、1,6-二氨基-己烷、2-甲基五亚甲基二胺、乙二胺和三氨基-壬烷。

10. 根据权利要求1或2的水性氨基甲酸酯树脂组合物,其特征在于:所述组合物为具有亲水性多元醇(A)的基础树脂和硬化剂的双组分组合物,其中基础树脂含有具有仲氨基的天冬氨酸酯(C),和硬化剂主要由水可分散性多异氰酸酯(B)组成。

11. 根据权利要求1或2的水性氨基甲酸酯树脂组合物,其特征在于所述组合物用于油漆、粘合剂或密封剂中。

12. 包含权利要求1-11中任一项的水性氨基甲酸酯树脂组合物的油漆、粘合剂或密封剂。

水性氨基甲酸酯树脂组合物

[0001] [技术领域]

[0002] 本发明涉及水性氨基甲酸酯树脂组合物。具体来说,涉及一种水性氨基甲酸酯树脂组合物,其主要作为双组分树脂组合物使用并适合于如油漆、粘合剂和密封剂的应用。

[0003] [背景技术]

[0004] 在如油漆、粘合剂和密封剂领域,考虑到环境问题已经要求减少VOC(挥发性有机化合物)。在所述情形下,例如作为不使用有机溶剂制备的水性树脂组合物,开发出了一种水性氨基甲酸酯树脂组合物,其中使用亲水性多元醇作为基础树脂和使用亲水性多异氰酸酯或低粘度多异氰酸酯作为硬化剂(例如,参见专利文献1、2)。

[0005] [现有技术文献]

[0006] [专利文献]

[0007] [专利文献1] 日本审查专利公开号Hei 8-32851 (1996)

[0008] [专利文献2] 日本未审查专利公开号2004-131601。

[0009] [发明概述]

[0010] [本发明要解决的问题]

[0011] 然而,上述专利文献中公开的水性氨基甲酸酯树脂组合物具有的问题是在实际使用中反应性和干燥特性低。在假定在低温环境中特别是在冬天操作的情况下,其反应性和干燥特性的降低是显著的,因此希望得以提高。

[0012] 由于常规的水性氨基甲酸酯树脂组合物反应性和干燥特性较差,还存在的问题是例如当施加较厚时成膜困难。

[0013] 鉴于这些事实,本发明目的在于提供一种甚至在低温环境下也具有高反应性、优异的干燥特性等的水性氨基甲酸酯树脂组合物。

[0014] [解决问题的方法]

[0015] 为了达到上述目的,本发明的水性氨基甲酸酯树脂组合物具有主要包括下面(A)组分和含有下面(B)和(C)组分的构成:

[0016] (A) 亲水性多元醇,

[0017] (B) 水可分散性多异氰酸酯,

[0018] (C) 具有仲氨基的天冬氨酸酯。

[0019] 就是说,本发明人敏锐地研究了获得一种甚至在低温环境下也具有高反应性、优异的干燥特性等的水性氨基甲酸酯树脂组合物。在研究过程中,本发明人想到:将具有仲氨基的天冬氨酸酯(C)配混到主要由亲水性多元醇(A)组成且含有水可分散性多异氰酸酯(B)作为硬化剂的氨基甲酸酯树脂组合物中。由于天冬氨酸酯在水中分散性低,所以常规上没有研究将其配混到水性树脂组合物中,但是本发明人发现:当与亲水性多元醇一起使用时,分散体的稳定性得以提高,成功地打破了常规技术的通常认识。由于具有仲氨基的天冬氨酸酯是具有高活性的氢化合物,所以它容易与异氰酸酯反应。因此,本发明人发现了如下内容并且实现了本发明:在主要包括上述亲水性多元醇(A)且含有水可分散性多异氰酸酯(B)和具仲氨基的天冬氨酸酯(C)的树脂组合物保持为水性的同时,其反应性可得以提高,另外

干燥特性(特别是在低温环境下的干燥特性)变好,由此使得能够容易地使涂层形成厚膜。

[0020] [发明效果]

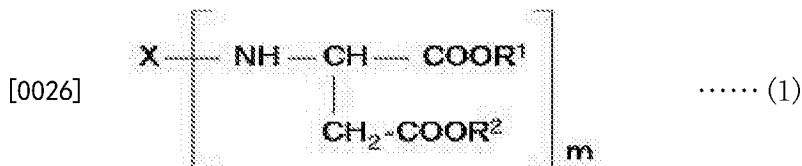
[0021] 如上所述,本发明的水性氨基甲酸酯树脂组合物主要包括亲水性多元醇(A)且含有水可分散性多异氰酸酯(B)和具有仲氨基的天冬氨酸酯(C)。因此,由于本发明的水性氨基甲酸酯树脂组合物是高反应性的并且甚至在低温环境下也干燥特性优异,所以它可以容易地使涂层形成厚膜。本发明的水性氨基甲酸酯树脂组合物由于所述特性所以可以合适地用于如油漆、粘合剂和密封剂的应用中。

[0022] 特别地,当水可分散性多异氰酸酯(B)是具有亲水性基团的多异氰酸酯和不含亲水性基团而是具有2000 mPa·s /25℃或更低的粘度的多异氰酸酯的至少一种时,其水可分散性等变得更好,并且本发明的树脂组合物作为水性组合物变得更好。

[0023] 当NCO指数为1.2-1.6,本发明的树脂组合物反应性、干燥特性等变得更好。NCO指数定义为NCO基团与NCO反应性OH基团和NH基团之和的商。

[0024] 另外,当具有仲氨基的天冬氨酸酯(C)是下面通式(1)所示的化合物时,本发明的树脂组合物反应性、干燥特性等变得更好。

[0025] [C. 1]



[0027] 在式(1)中,m是2或以上的整数,X是在100℃或更低的温度下对异氰酸酯基团非活性的m-价的有机基团。 R^1 和 R^2 是对异氰酸酯非活性的有机基团,它们可以相同或相互不同。

[0028] 当具有仲氨基的天冬氨酸酯(C)与亲水性多元醇(A)和具有仲氨基的天冬氨酸酯(C)的总重之比在特定范围内时,本发明的树脂组合物反应性、干燥特性等变得更好。

[0029] 当本发明的水性氨基甲酸酯树脂组合物是双组分组合物时,其中基础树脂主要由亲水性多元醇(A)组成且含有具有仲氨基的天冬氨酸酯(C),和硬化剂主要由水可分散性多异氰酸酯(B)组成,所述组合物的反应性、干燥特性、混合稳定性、处理性等变得更好。

[0030] [实施本发明的方式]

[0031] 接着,将详细描述本发明的实施方案。

[0032] 如前所述,本发明的水性氨基甲酸酯树脂组合物主要包括亲水性多元醇(A)且含有水可分散性多异氰酸酯(B)和具有仲氨基的天冬氨酸酯(C)。另外,在本发明中,上述“主要组分”是对于组合物的特性具有显著影响的物质,通常意味着在组合物中(除了水或溶剂之外)占据最大部分的组分。

[0033] [亲水性多元醇(A)]

[0034] 作为上述的亲水性多元醇(A),例如可以使用各种类型的多元醇如丙烯酸类多元醇、聚酯多元醇和聚醚多元醇,其通过官能团如羧基和磺基被至少部分中和而具有亲水性,和使用具有数均分子量(Mn)为500-50000,优选数均分子量(Mn)为1000-30000的多元醇。即,原因在于当数均分子量小于上述范围时,存在干燥特性降低、交联密度变得太高和硬化的材料变脆的趋势,相反,当数均分子量大于上述范围时,存在交联密度变低和耐水性、耐溶剂性等降低的趋势。另外,上述数均分子量(Mn)可以通过凝胶渗透色谱法等获得。

[0035] 从反应性组合物的物理性能的观点来说,上述亲水性多元醇(A)的羟基值优选为10-300 mgKOH/g,并更优选为30-200 mgKOH/g。即,原因在于:当羟基值小于上述范围时,由于氨基甲酸酯交联不足所以耐水性和耐溶剂性倾向于变差,相反,当羟基值大于上述范围时,柔性趋向于降低。另外,上述羟基值是与1g样品中含有的羟基相等的氢氧化钾的mg值(固体含量)。所述羟基值在样品中的羟基用无水乙酸乙酰化之后通过下面的公式得到,并且没使用的乙酸用氢氧化钾溶液滴定。

[0036] 羟基值 [mgKOH/g] = $[(A-B) \times f \times 28.05] / S$ + 酸值

[0037] A: 0.5 mol/l 空白试验中使用的氢氧化钾乙醇溶液的量 (ml)

[0038] B: 0.5 mol/l 滴定中使用的氢氧化钾乙醇溶液的量 (ml)

[0039] f: 因子

[0040] S: 取样量 (g)。

[0041] 对于上述亲水性多元醇(A)的制备方法(用于使多元醇亲水性的方法),可以使用各种方法。上述亲水性多元醇(A)优选是用阴离子基团使其具有亲水性的多元醇。即,当上述亲水性多元醇(A)是阳离子时,由于与天冬氨酸酯(C)反应所以混合时稳定性可能变差,但是对于阴离子来说则无此担心。作为使多元醇具有亲水性的方法的优选实例,例如,有一种方法是将磺酸根和羧酸根二者,或者所述原子团之一引入多元醇中等。在此情况下,酸值(基于未中和的任意的磺酸根和羧酸根的两种原子团计)优选为150 mgKOH/g或更低,并更优选为100 mgKOH/g或更低。

[0042] 对于上述亲水性多元醇(A)来说,如前面描述,可以使用各种类型的多元醇如丙烯酸类多元醇、聚酯多元醇和聚醚多元醇。例如,所述多元醇通过应用众所周知的聚合方法使用不饱和单体的混合物作为材料制备,所述不饱和单体选自不饱和单体、含羟基的不饱和单体和含酸性基团的不饱和单体。

[0043] 不饱和单体的实例包括(甲基)丙烯酸酯单体如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸甲正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸十八烷酯、(甲基)丙烯酸 α -氯乙酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基丙酯和(甲基)丙烯酸乙氧基丙酯、苯乙烯类单体如苯乙烯、甲基苯乙烯、氯苯乙烯和甲氧基苯乙烯等。

[0044] 含羟基的不饱和单体的实例包括(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯、 ϵ -己内酯改性的(甲基)丙烯酸羟基乙酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯等。

[0045] 含酸性基团的不饱和单体的实例包括羧酸如(甲基)丙烯酸、衣康酸、巴豆酸和马来酸等。

[0046] 除了通过各种上述不饱和单体聚合得到的亲水性多元醇之外,可以同时使用改性的多元醇如聚酯改性的多元醇、聚醚改性的多元醇、聚碳酸酯改性的多元醇和硅酮改性的多元醇作为所述材料的一部分。

[0047] 如此获得的亲水性多元醇(A)通常作为含水分散体提供,树脂的比率(固体含量)优选为20-80重量%并更优选为30-70重量%。另外,对粘度没有特别限制。

[0048] 上述亲水性多元醇(A)的市购可得产品的实例包括Bayhydrol A145,其为含阴离子基团的丙烯酸多元醇,Bayer Material Science Ltd.生产[数均分子量(Mn)为3900,树脂含量45%,羟基值109 mgKOH/g(就树脂而言),酸值10 mgKOH/g,粘度1000 mPa·s /23℃];Bayhydrol A2546,其为含阴离子基团的丙烯酸多元醇,Bayer Material Science Ltd.生产[数均分子量(Mn)为13000,树脂含量41%,羟基值56 mgKOH/g(实际上),粘度150 mPa·s /23℃];Bayhydrol A2542,其为含阴离子基团的丙烯酸多元醇,Bayer Material Science Ltd.生产[数均分子量(Mn)为2700,树脂含量50%,羟基值89 mgKOH/g(实际上),粘度2500 mPa·s /23℃];Bayhydrol A2290,其为含阴离子基团的酯多元醇,Bayer Material Science Ltd.生产[数均分子量(Mn)为2000,树脂含量45%,羟基值58 mgKOH/g(实际上),酸值12 mgKOH/g,粘度1500 mPa·s /23℃]等。这些产品单独使用或以其两种或多种的组合使用。

[0049] [水可分散性多异氰酸酯(B)]

[0050] 本发明中使用的多异氰酸酯是由单体异氰酸酯衍生的多异氰酸酯。所述单体异氰酸酯可以是芳族、芳族取代的脂族、脂族、脂环族异氰酸酯等的任意组合,其实例包括芳族二异氰酸酯如2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、二苯基二甲基甲烷二异氰酸酯、二苄基二异氰酸酯、萘撑二异氰酸酯、苄撑二异氰酸酯、苯二甲撑二异氰酸酯和四甲基苯二甲撑二异氰酸酯;脂族二异氰酸酯如四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、2-甲基戊烷-1,5-二异氰酸酯、3-甲基戊烷-1,5-二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基-1,6-二异氰酸酯和2,4,4-三甲基六亚甲基-1,6-二异氰酸酯;脂环族二异氰酸酯如异佛尔酮二异氰酸酯、环己基二异氰酸酯、氢化苯二甲撑二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯等。

[0051] 由单体异氰酸酯衍生的多异氰酸酯是通过众所周知的方法衍生的具有如下基团的多异氰酸酯:脲二酮基团、异氰脲酸酯基团、亚氨基噁二嗪二酮基团、氨基甲酸酯基团、脲基甲酸酯基团和/或缩二脲基团,或者其多异氰酸酯混合物,并且优选NCO基团含量为5%-33%,和NCO官能度为2.0-6.0。

[0052] 本发明中使用的水可分散性多异氰酸酯(B)是选自上面列举的多异氰酸酯的水可分散性多异氰酸酯。因此,不考虑落入上面列举的多异氰酸酯,本发明中不使用水可分散性差的多异氰酸酯。特别地,关于上述水可分散性多异氰酸酯(B),具有亲水性基团的多异氰酸酯或不含亲水性基团但具有低粘度(粘度为2000 mPa·s /25℃或更低)的多异氰酸酯可以有利地用作水可分散性多异氰酸酯。另外,可以使用它们两种的混合。

[0053] 具有亲水性基团的多异氰酸酯可以通过各种方法制备。例如,有一种引入官能团的方法,所述官能团是非离子的并且将亲水性引入多异氰酸酯中,典型的是引入亲水性环氧乙烷基团。

[0054] 包括亲水性环氧乙烷单元的化合物包括至少一种(优选一种)对异氰酸酯反应性的基团,并且其以足量使用使得亲水性环氧乙烷单元的含量基于多异氰酸酯的重量计为40重量%或更低,优选5-40重量%,并更优选10-35重量%。

[0055] 作为具有亲水性基团的多异氰酸酯的另一种制备方法,例如,有一种导入包括离子基团或可离子化基团的化合物的方法,且此化合物优选是阴离子性的。如果上述化合物

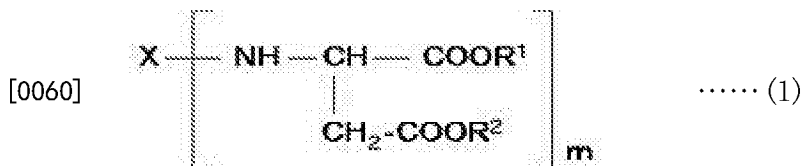
是阳离子性的,则所述化合物要导入其中的多异氰酸酯变为阳离子性而与天冬氨酸酯(C)反应,并且混合时的稳定性可能恶化。作为上述化合物具有的优选的阴离子基团,特别列举的是羧酸根基团或磺酸根基团。对于上述化合物,使用包括一种或多种对异氰酸酯反应性的基团的化合物,并且其用量为120mg当量重量/100g多异氰酸酯,优选5-80mg当量重量,更优选10-60mg当量重量,并最优选15-50mg当量重量。

[0056] 关于以此方式获得的水可分散性多异氰酸酯(B)与亲水性多元醇(A)的配混比,从反应性树脂等的反应性、干燥特性、物理性能的观点来说,优选实施配混而使NCO指数[异氰酸酯中NCO基团与多元醇中的羟基和天冬氨酸酯中的仲氨基的当量比(NCO基团/(OH+NH基团))]为1.2-1.6。另外,原因在于当NCO指数小于上述范围时,存在树脂的物理性能中的耐水性和耐溶剂性降低的趋势,相反,当NCO指数大于上述范围时,存在反应性和干燥特性降低且树脂组合物的扩展降低的趋势。

[0057] [具有仲氨基的天冬氨酸酯(C)]

[0058] 作为与上述亲水性多元醇(A)和水可分散性多异氰酸酯(B)一起使用的具有仲氨基的天冬氨酸酯(C),从反应性、干燥特性、混合稳定性、可用的时间等的观点来说,在本发明的树脂组合物中,下面式(1)中所示的化合物是优选的。

[0059] [C. 2]



[0061] 在式(1)中,m是2或以上的整数,X是在100℃或更低的温度下对异氰酸酯基团非活性的m-价的有机基团。 R^1 和 R^2 是对异氰酸酯非活性的有机基团,它们可以相同或相互不同。

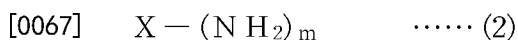
[0062] 在上述式(1)中,X优选是通过从脂族或环脂族多胺中除去m个氨基得到的基团。在上述式(1)中, R^1 、 R^2 优选为具有1-9个碳原子的烷基,更优选为甲基、乙基或丁基。另外, R^1 、 R^2 可以与 β 碳原子一起形成脂环族环或杂环,并且在100℃或更低的温度下形成对氢或异氰酸酯基团非活性的有机基团。在上述式(1)中,m是2或更大的整数,优选为2-4的整数,更优选为2。

[0063] 这些天冬氨酸酯可以以这样的方式制备,即使得任选取代的马来酸酯或富马酸酯与多胺反应。

[0064] 作为适合用于制备上述天冬氨酸酯的任选取代的马来酸酯或富马酸酯的具体实例,列举了马来酸和富马酸的二甲酯、二乙酯和二丁酯(例如二正丁酯),其中在2-和/或3-位被烷基取代的马来酸酯或富马酸酯等。尤其优选马来酸二乙酯。

[0065] 适合用于制备天冬氨酸酯的胺的实例包括下面式(2)中所示的胺。

[0066] 描述[C. 3]



[0068] [在式(2)中,X和m遵循式(1)的定义]。

[0069] [C. 3]

[0070] 上述胺的实例包括其中氨基键合在脂族烃基团的碳原子上、脂环族烃基团的碳原子上和芳族烃基团的碳原子上的胺。

[0071] 上述胺的优选实例包括1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基-环己烷(异佛尔酮二胺,即IPDA)、双-(4-氨基环己基)-甲烷、双-(4-氨基-3-甲基环己基)-甲烷、1,6-二氨基-己烷、2-甲基五亚甲基二胺、乙二胺、三氨基-壬烷等。更优选的胺是双-(4-氨基环己基)-甲烷和2-甲基五亚甲基二胺。

[0072] 上述天冬氨酸酯(C)的胺值从反应速度的观点来说优选为100-300 mgKOH/g,并更优选为180-250 mgKOH/g。就是说,原因在于当所述胺值小于上述范围时,因为反应速度慢本发明的目的不能实现,相反,当所述胺值大于上述范围时,因为反应速度太快处理趋于变得困难。另外,胺值是表示1g样品中含有的呈碱性的胺的胺浓度的数值,用HCl (0.5 mol/L)通过滴定法测量,并通过下面的公式得到。

[0073] 胺值 [mgKOH/g] = (A×f×28.05)/S

[0074] A:测量所要求的HCl的滴定量(ml)

[0075] f:HCl因子

[0076] S:取样量(g)。

[0077] 上述天冬氨酸酯(C)的具体实例包括通过马来酸二乙酯与双-(4-氨基环己基)-甲烷或2-甲基五亚甲基二胺等的反应得到的天冬氨酸酯。作为市购可得的产品,列举的有Desmophen NH1420 (Bayer Material Science Ltd.生产)、Desmophen NH1220 (Bayer Material Science Ltd.生产)等。这些产品单独使用或以其两种或多种的组合使用。

[0078] 优选的是:从反应活性、干燥特性等的观点来说,在本发明的树脂组合物中具有仲氨基的天冬氨酸酯(C)与亲水性多元醇(A)和具有仲氨基的天冬氨酸酯(C)的总重之比在15-50重量%范围内。另外,上述比例显示了固体含量百分比,并不包括溶剂。原因在于当所述比率小于15重量%时,反应性和干燥特性不足,相反,当所述比率大于50重量%时,所要求的水可分散性多异氰酸酯的比率变高,材料成本等可能增加并且混合稳定性和可用的时间可能趋向于不利。

[0079] 通常,除了具有仲氨基的天冬氨酸酯(C)之外,具有伯氨基的化合物(伯胺)被认为可有希望用以提高反应性和干燥特性的材料,但是在本发明中,不使用具有伯氨基的化合物,因为存在与基础树脂的混合稳定性问题(凝胶化)。具有伯氨基的化合物的已知实例包括IPDA(异佛尔酮二胺:脂环族)、DETDA(二乙基甲苯二胺:芳族)、Jeffamine T-403(Huntsman Corporation生产,三官能的聚醚胺,分子量大约440)等。

[0080] 在本发明的水性氨基甲酸酯树脂组合物中,除了上述组分(A)-(C)之外,按照需要,还可以适当地配混溶解试剂、添加剂、填料、增塑剂、颜料、炭黑、硅胶、流平剂、增湿剂、消泡剂、控泡剂、分散剂、稳定剂、改性剂、催化剂等。进一步详细地说,作为填料,可以使用为空心珠粒的有机聚合物珠粒、无机珠粒如玻璃珠、二氧化硅珠、cilas珠粒、氧化铝珠、锆珠、铝硅酸盐珠,和作为隔热颜料,可以使用偶氮有机颜料和金属化合物如金红石型氧化钛配混的复合颜料等。

[0081] 对于本发明的水性氨基甲酸酯树脂组合物,主要用水作为其溶剂。

[0082] 本发明的水性氨基甲酸酯树脂组合物可以通过混合上述组分(A)-(C)和任选的添加剂等来制备。至于混合的方式,除了用手混合和搅拌之外,例如还可以列举的是使用各种混合装置如真空均化混合器、不相称推进式混合器、捏合机和高压均化器的混合操作。

[0083] 另外,如果本发明的水性氨基甲酸酯树脂组合物用在如油漆、粘合剂、密封剂等的

应用中,其中要求在使用之前的存贮稳定性和使用中硬化反应良好地进行,优选本发明的水性氨基甲酸酯树脂组合物分成两种或多种试剂,和从在使用之前的贮存稳定性和使用中的硬化与干燥特性的观点来说,在使用的时候将所述多种试剂通过上述方式进行混合以进行硬化反应。

[0084] 这样,在将本发明的水性氨基甲酸酯树脂组合物分成多种试剂时,从提高干燥特性、混合稳定性、处理性等的观点来说,特别优选的是双组分组合物首先包括主要由亲水性多元醇(A)组成且含有具有仲氨基的天冬氨酸酯(C)的基础树脂,和作为第二组分的主要由水可分散性多异氰酸酯(B)组成的硬化剂。另外,根据需要,部分亲水性的多元醇(A)可以配混在硬化剂一侧成为预聚物,通过所述预聚物可以制备上述双组分组合物。

[0085] 涂敷方法的实例包括喷涂、刷涂、辊涂、刮涂、由喷嘴注入等。也可以使用机器等,其中基础树脂与硬化剂的混合通过涂敷引入。

[0086] 在制备双组分组合物和喷涂的情况下,从处理等的观点来说,在混合基础树脂与硬化剂时的粘度以杯粘度(Iwata Cup)计优选为10-120秒,特别优选为15-60秒。另外,通过使用额外量的水作为基础树脂的溶剂来调节粘度。

[0087] 由于所得的本发明的水性氨基甲酸酯树脂组合物是水性的,所以其适用于VOC降低和工作条件要求的用途。因为反应性和干燥特性优异,所以本发明的水性氨基甲酸酯树脂组合物可以应用到特别是其中使用常规氨基甲酸酯树脂的所有领域。甚至当通过在低温下施用形成厚膜的时候,其也可以合适地用于如油漆、粘合剂和密封剂领域中。

[0088] [实施例]

[0089] 接下来,实施例与对比例一起进行说明。然而,本发明并不限于此。

[0090] 在实施例和对比例之前,首先制备下面所示的每种材料。

[0091] [亲水性多元醇(i)(A组分)]

[0092] Bayhydrol A2546: Bayer Material Science Ltd.生产[含阴离子基团的丙烯酸多元醇,数均分子量(Mn)为13000,树脂含量41%,羟基值56 mgKOH/g(实际上),粘度150 mPa·s /23℃]。

[0093] [亲水性多元醇(ii)(A组分)]

[0094] Bayhydrol A2290: Bayer Material Science Ltd.生产[含阴离子基团的酯多元醇,数均分子量(Mn)为2000,树脂含量45%,羟基值58 mgKOH/g(实际上),粘度1500 mPa·s /23℃]。

[0095] [天冬氨酸酯(i)(C组分)]

[0096] 在搅拌下将344 g马来酸二乙酯(2.0 mol)滴加到在装有搅拌器、温度计和加料漏斗的三颈烧瓶中的116 g 2-甲基-1,5-戊烷二胺(1.0 mol)中。添加以这样的速率进行使得放热不超过50℃。当完全加入马来酸二乙酯时,将反应烧瓶中的内容物在50℃保持12小时。所得产物为透明的近乎无色的液体,具有的粘度大约100 mPas@25℃和胺值大约246 mgKOH/g。

[0097] [天冬氨酸酯(ii)(C组分)]

[0098] 在搅拌下将344 g马来酸二乙酯(2.0 mol)滴加到在装有搅拌器、温度计和加料漏斗的三颈烧瓶中的210 g 4,4'-二氨基-二环己基甲烷(1.0 mol)中。添加以这样的速率进行使得放热不超过50℃。当完全加入马来酸二乙酯时将反应烧瓶中的内容物在50℃保持12

小时。所得产物为透明的无色液体,具有的粘度大约1400 mPas@25 °C和胺值大约200 mgKOH/g。

[0099] [水可分散性多异氰酸酯(i)(B组分)]

[0100] Bayhydur XP2547: Bayer Material Science Ltd.生产[含阴离子亲水性基团的HDI(六亚甲基二异氰酸酯)多异氰酸酯, NCO基团含量22.5%, 粘度650 mPa·s /23°C]。

[0101] [水可分散性多异氰酸酯(ii)(B组分)]

[0102] Bayhydur 3100: Bayer Material Science Ltd.生产[含非离子亲水性基团的HDI异氰脲酸酯多异氰酸酯, NCO基团含量17.5%, 粘度2800 mPa·s /23°C]。

[0103] [水可分散性多异氰酸酯(iii)(B组分)]

[0104] Desmodur N 3900: Bayer Material Science Ltd.生产[低粘度HDI多异氰酸酯, NCO基团含量23.5%, 粘度700 mPa·s /23°C]。

[0105] [伯胺(i)]

[0106] 异佛尔酮二胺(IPDA)

[0107] [伯胺(ii)]

[0108] 二乙基甲苯二胺(DETDA)

[0109] [伯胺(iii)]

[0110] 三官能的聚醚胺(Jeffamine T-403, Huntsman Corporation生产)

[0111] (改性剂)

[0112] Poligen WE1 (BASF Corporation生产)

[0113] (增湿剂)

[0114] BYK187 (BYK Corporation生产)

[0115] (消泡剂)

[0116] BYK024 (BYK Corporation生产)

[0117] (流平剂)

[0118] BYK380 (BYK Corporation生产)

[0119] (粘度改性剂)

[0120] Acrysol RM-5000 (Rohm&Haas Corporation生产)。

[0121] [实施例1]

[0122] 混合89.8重量份亲水性多元醇(i)、6.5重量份天冬氨酸酯(i)、4.5重量份改性剂、3.6重量份添加剂(增湿剂、消泡剂、流平剂、粘度改性剂)和31.8重量份水,并将此用作基础树脂。25.9重量份水可分散性多异氰酸酯(i)用作硬化剂。然后,将上述制备的基础树脂和硬化剂混合以制备树脂组合物。在此情况下,用水调节使得在混合基础树脂和硬化剂中固体含量为40-48重量%,在混合基础树脂和硬化剂中杯粘度为30-35秒。在树脂组合物中亲水性多元醇/天冬氨酸酯之比(就树脂而言)和所述树脂组合物的NCO指数示于下面描述的表1中。

[0123] [实施例2-9, 对比例1-7]

[0124] 根据实施例1制备树脂组合物,其中每种组分的共混量如下面描述的表1-表3中所示变化。每种树脂组合物中亲水性多元醇/天冬氨酸酯之比(就树脂而言)和每种树脂组合物的NCO指数示于下面描述的表1-表3中。

[0125] 使用如此获得的实施例和对比例的树脂组合物,根据下面的标准对每种特性进行评价。结果也示于下面描述的表1-3中。

[0126] [干燥特性]

[0127] 用刮刀将所述树脂组合物施涂到玻璃板上以使所述涂层形成厚膜(在干燥状态大约60 μm),然后使用干燥器(Platinous Lucifer PL-2K,ESPEC Corporation生产),在常温环境下(21.5℃,湿度46.5%,风速大约0.5 m/s)或在低温环境下(5℃,湿度50%,风速大约0.5 m/s)对上述涂层的干燥特性进行评价。在此场合,根据JIS K 5600-1-1测量将上述涂层干燥到半硬化所要求的时间(分钟)。干燥至半硬化表示其中当经涂敷的表面的中心用指尖轻柔地摩擦时经涂敷的表面上没有痂痕出现的状态。这一状态意味着水逸出到了一定程度和反应进行到了一定程度,因此,来自外部的细小灰尘等不再附着其上,并且在可用的范围内几乎不出现痂痕,由此,这变为实际操作中一项重要的指数。在常温环境下,当硬化时间小于100分钟时评价为○,当硬化时间为100分钟或更长时评价为×,并且在低温环境下,当硬化时间小于200分钟时评价为○,当硬化时间为200分钟或更长时评价为×。

[0128] [涂层外观]

[0129] 将所述树脂组合物施涂到玻璃板上并完全硬化,并接着在60°的测量角用光泽计(BYK Corporation生产,micro-haze plus)测量涂层表面的光亮度(光泽度)。

[0130] [涂层硬度]

[0131] 将所述树脂组合物施涂到玻璃板上并完全硬化,并接着用摆锤硬度测试仪(BYK Corporation生产)测量涂层表面的硬度(秒)。在170或更长的情况下评价为○,在小于170的情况下评价为×。

[0132] [耐化学性(斑点试验)]

[0133] 将所述树脂组合物施涂到玻璃板上并完全硬化,并接着根据JIS A 5705测试所述涂层的耐化学性。通常,在20℃的环境下,在30%盐酸(HCl)水溶液或30%氢氧化钠(NaOH)水溶液的液滴与涂层接触48小时后,擦掉所述液滴,用肉眼观察所述涂层的表面状态。当几乎没有液滴痕迹保留时评价为○,当液滴痕迹保留时评价为×。

[0134] [耐溶剂性(斑点试验)]

[0135] 将所述树脂组合物施涂到玻璃板上并完全硬化,并接着在20℃的环境下,使溶剂的液滴(水或甲苯)与所述涂层接触一分钟,将液滴擦去,用肉眼观察涂层表面状态。当几乎没有液滴痕迹保留时评价为○,当液滴痕迹保留时评价为×。

[0136] [混合稳定性]

[0137] 亲水性多元醇(A)和天冬氨酸酯(C)通过就树脂而言的预定的混合比进行共混,并接着使之在玻璃容器中在室温下静置,在混合后立刻至之后3天用肉眼观察液体状态。在状态为均匀的且不分离的情况下评价为○,在分离状态或凝胶状态的情况下评价为×。另外,如对于对比例3和4,天冬氨酸酯与水以比率45:55重量比进行共混并评价。如对于对比例5、6和7,亲水性多元醇与伯胺以比率98:2重量比进行共混并评价。

[0138] (可用的时间)

[0139] 取样预定量的基础树脂和硬化剂,用均化器混合,使之在聚合物杯中静置10分钟,并接着将所述聚合物杯倾斜以用肉眼观察混合的液体的流动性。当存在流动性时评价为○,当不存在流动性时评价为×。

[0140] [表1]

《重量份》

[0141]

			实施例				
			1	2	3	4	5
亲水性多元醇	i		89.8	89.8	89.8	89.8	89.8
	ii		-	-	-	-	-
天冬氨酸酯	i		6.5	6.5	12.3	36.8	-
	ii		-	-	-	-	15.8
水			31.8	33.8	42.4	92.0	56.6
改性剂			4.5	5.0	5.8	9.3	6.1
增湿剂			0.8	0.9	1.0	1.6	1.1
消泡剂			0.5	0.6	0.7	1.0	0.7
流平剂			0.9	1.0	1.2	2.6	1.2
粘度改性剂			1.4	1.4	1.8	2.8	1.8
水可分散性多异氰酸酯	i		25.9	32.3	39.2	68.4	40.1
	ii		-	-	-	-	-
	iii		-	-	-	-	-
亲水性多元醇/天冬氨酸酯之比 (就树脂而言)			85/15	85/15	75/25	50/50	70/30
NCO 指数			1.2	1.5	1.5	1.5	1.5
干燥特性	标准温度	分钟	75	90	70	50	21
		评价	○	○	○	○	○
	低温	分钟	100	175	90	60	19
		评价	○	○	○	○	○
涂层外观		测量	11	10	12	20	12
涂层硬度		测量	184	186	188	190	187
		评价	○	○	○	○	○
耐化学性		HCl	○	○	○	○	○
		NaOH	○	○	○	○	○
耐溶剂性		甲苯	○	○	○	○	○
		水	○	○	○	○	○
混合稳定性			○	○	○	○	○
可用的时间			○	○	○	○	○

[0142] [表2]

《重量份》

			实施例			
			6	7	8	9
亲水性多元醇	i		89.8	-	89.8	89.8
	ii		-	81.8	-	-
天冬氨酸酯	i		-	-	6.5	6.5
	ii		36.8	6.5	-	-
水			91.5	33.7	34.1	33.8
改性剂			8.8	4.9	5.7	4.9
增湿剂			1.5	0.9	1.0	0.9
消泡剂			1.0	0.4	0.4	0.4
流平剂			1.8	1.0	1.2	1.0
粘度改性剂			2.6	1.4	1.6	1.4
水可分散性多异氰酸酯	i		60.7	31.0	-	-
	ii		-	-	42.7	-
	iii		-	-	-	31.6
[0143]	亲水性多元醇/天冬氨酸酯之比 (就树脂而言)		50/50	85/15	85/15	85/15
NCO 指数			1.5	1.5	1.5	1.5
干燥特性	标准温度	分钟	21	90	90	90
		评价	○	○	○	○
	低温	分钟	25	135	175	150
		评价	○	○	○	○
涂层外观		测量	35	30	12	10
涂层硬度		测量	183	170	181	190
		评价	○	○	○	○
耐化学性		HCl	○	○	○	○
		NaOH	○	○	○	○
耐溶剂性		甲苯	○	○	○	○
		水	○	○	○	○
混合稳定性			○	○	○	○
可用的时间			○	○	○	○

[0144]

[表3]

《重量份》

[0145]

			对比例						
			1	2	3	4	5	6	7
亲水性多元醇	i		89.8	-	-	-	98	98	98
	ii		-	89.0	-	-	-	-	-
天冬氨酸酯	i		-	-	55	-	-	-	-
	ii		-	-	-	55	-	-	-
伯胺	i		-	-	-	-	2	-	-
	ii		-	-	-	-	-	2	-
	iii		-	-	-	-	-	-	2
水			30.4	41.8	45	45	-	-	-
改性剂			4.0	4.2	-	-	-	-	-
增湿剂			0.7	0.7	-	-	-	-	-
消泡剂			0.4	0.3	-	-	-	-	-
流平剂			0.8	0.9	-	-	-	-	-
粘度改性剂			1.2	1.2	-	-	-	-	-
水可分散性多异氰酸酯 i			24.6	24.4	65.7	54.1	-	-	-
亲水性多元醇/天冬氨酸酯之比 (就树脂而言)			100/0	100/0	0/100	0/100	100/0	100/0	100/0
NCO 指数			1.5	1.5	1.5	1.5	-	-	-
干燥特性	标准温度	分钟	110	165	-	-	-	-	-
		评价	×	×	-	-	-	-	-
	低温	分钟	220	300	-	-	-	-	-
		评价	×	×	-	-	-	-	-
涂层外观		测量	3	5	-	-	-	-	
涂层硬度		测量	185	171	-	-	-	-	
		评价	○	○	-	-	-	-	
耐化学性		HCl	○	○	-	-	-	-	
		NaOH	○	○	-	-	-	-	
耐溶剂性		甲苯	○	○	-	-	-	-	
		水	○	○	-	-	-	-	
混合稳定性			○	○	×	×	×	×	
可用的时间			○	○	×	×	-	-	

[0146] 从上述表的结果可以看出,甚至当在低温环境下施加形成厚膜时,实施例的每一种树脂组合物在反应性和干燥特性方面都是优异的,涂层硬度高、耐化学性和耐溶剂性优异。实施例的每一种树脂组合物在基础树脂的混合稳定性方面良好,并且具有可用时间相对长的优点。

[0147] 相反,不包括天冬氨酸酯的对比例1和2的树脂组合物当在低温环境下施用以形成厚膜时在反应性和干燥特性方面具有差的结果。作为聚脲树脂组合物的对比例3和4的树脂

组合物在混合稳定性上差,并且在混合后几分钟内发生液相分离。它们的可用时间短和处理困难,并且不可能应用。关于使用伯胺的对比例5、6和7,混合稳定性差,并且在混合后立刻出现凝胶。

[0148] [工业实用性]

[0149] 由于本发明的水性氨基甲酸酯树脂组合物是水性的,所以其适用于VOC降低和工作条件要求的用途。本发明的水性氨基甲酸酯树脂组合物可以施用于其中已经使用常规氨基甲酸酯树脂组合物的所有领域。特别地,由于甚至当通过在低温下应用形成厚膜的时候反应性和干燥特性也是优异的,所以其可以合适地用于如油漆、粘合剂和密封剂的领域中。