



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114920896 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 19

(21) 申请号 202210697921.2

C09D 175/04 (2006.01)

(22) 申请日 2022.06.20

(71) 申请人 广州冠志新材料科技有限公司
地址 510700 广东省广州市高新区科学城
揽月路3号广州国际企业孵化器
A1104、A1106房

(72) 发明人 谭星 欧阳洁 陈宏彬

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限
公司 44102
专利代理师 陈娟

(51) Int. Cl.
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)

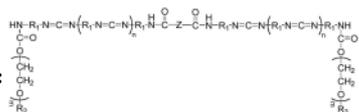
权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

一种水性聚碳化二亚胺及其制备方法和应用

(57) 摘要

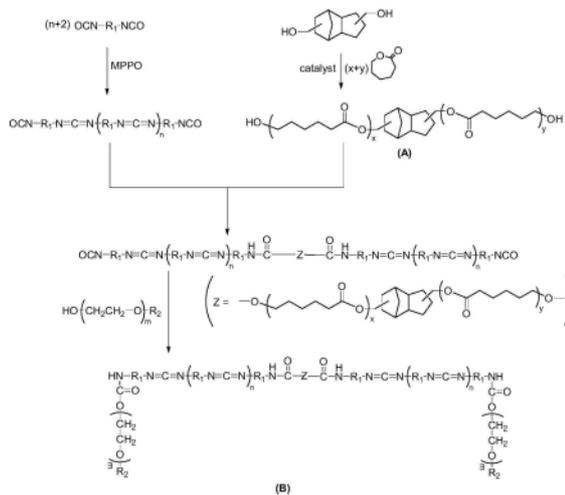
本发明涉及一种水性聚碳化二亚胺及其制备方法和应用。该水性聚碳化二亚胺具有如式



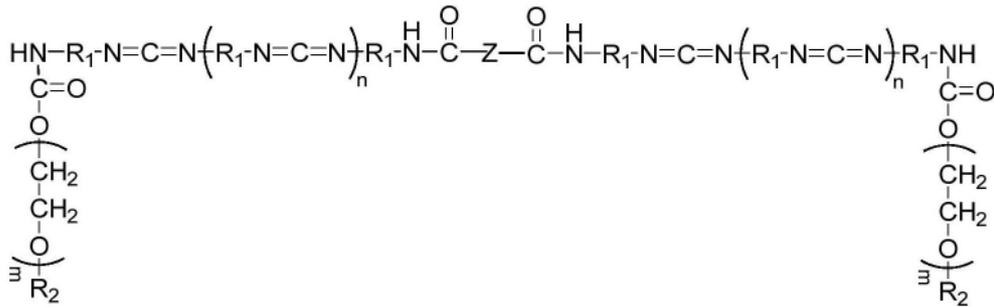
(I) 所示的结构式:

式 (I)

本发明提供的水性聚碳化二亚胺不仅具有较好的交联特性,还可提升水性涂料的附着力,将其作为交联剂使用时,在低添加量下即可显著提升水性涂料对多种基材的附着力。

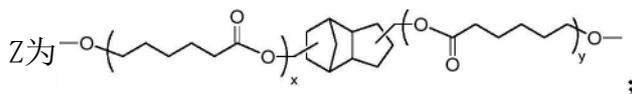


1. 一种水性聚碳化二亚胺,其特征在于,具有如式(I)所示的结构式:



式 (I)

其中, R_1 为脂肪族的二异氰酸酯 $\text{OCN}-\text{R}_1-\text{NCO}$ 去除两个异氰酸酯基团后的残基; R_2 为 $\text{C}_{1\sim 8}$ 的烷基;



n 为0~5的整数; m 为1~50的整数; x 为整数, y 为整数, $x+y$ 为1~20的整数。

2. 根据权利要求1所述水性聚碳化二亚胺,其特征在于,所述脂肪族的二异氰酸酯 $\text{OCN}-\text{R}_1-\text{NCO}$ 为异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯; R_2 为 $\text{C}_{1\sim 4}$ 烷基。

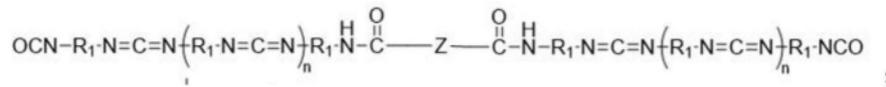
3. 根据权利要求1所述水性聚碳化二亚胺,其特征在于, n 为0~2的整数; m 为5~20的整数, $x+y$ 为1~10的整数。

4. 根据权利要求1所述水性聚碳化二亚胺,其特征在于,所述水性聚碳化二亚胺的数均分子量为1000~10000。

5. 权利要求1~4任一所述水性聚碳化二亚胺的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1: 含碳化二亚胺的异氰酸酯预聚体 $\text{OCN}-\text{R}_1-\text{N}=\text{C}=\text{N}\left(\text{R}_1-\text{N}=\text{C}=\text{N}\right)_n-\text{R}_1-\text{NCO}$ 和己内酯改性三环癸

烷二甲醇二元醇 $\text{HO}\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}\right)_x\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}\right)_y\text{OH}$ 反应,得

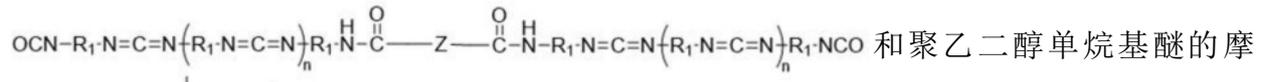


S2: $\text{OCN}-\text{R}_1-\text{N}=\text{C}=\text{N}\left(\text{R}_1-\text{N}=\text{C}=\text{N}\right)_n-\text{R}_1-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Z}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{R}_1-\text{N}=\text{C}=\text{N}\left(\text{R}_1-\text{N}=\text{C}=\text{N}\right)_n-\text{R}_1-\text{NCO}$ 和聚乙二醇单烷基醚反应,即得所述水性聚碳化二亚胺。

6. 根据权利要求5所述制备方法,其特征在于,S1中所述 $\text{OCN}-\text{R}_1-\text{N}=\text{C}=\text{N}\left(\text{R}_1-\text{N}=\text{C}=\text{N}\right)_n-\text{R}_1-\text{NCO}$ 通过如下过程制备得到:脂肪族二异氰酸酯 $\text{OCN}-\text{R}_1-\text{NCO}$ 在自缩聚催化剂存在的条件下加热自缩聚,即得。

7. 根据权利要求5所述制备方法,其特征在于,S1中所述己内酯改性三环癸烷二甲醇二元醇通过如下过程制备得到:三环癸烷二甲醇和 ϵ -己内酯发生开环扩链反应,即得所述己内酯改性三环癸烷二甲醇二元醇。

8. 根据权利要求5所述制备方法,其特征在于,S2中所述



和聚乙二醇单烷基醚的摩尔比为1:(1.9~2.1)。

9. 根据权利要求5所述制备方法,其特征在于,S2中所述反应的温度为120~150℃,时间为1~4h。

10. 权利要求1~4任一所述水性聚碳化二亚胺作为交联剂在制备水性涂料中的应用。

一种水性聚碳化二亚胺及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于水性交联剂技术领域,具体涉及一种水性聚碳化二亚胺及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 水性聚碳化二亚胺是一种环保型的交联剂,能室温下和水性树脂(如水性丙烯酸树脂、水性聚氨酯树脂)中的羧基进行交联,可以显著改善水性涂膜的耐化学品性。而且水性聚碳化二亚胺对湿气不敏感,可使用时间长,毒性非常低,因而得到了广泛的应用。

[0003] 专利名称为制备交联剂水分散液的方法的专利公开了一种聚碳化二亚胺交联剂,该法用多异氰酸酯和含疏水基的单异氰酸酯与亲水胺或羟基的官能化合物反应,再与含疏水基的胺或羟基的官能化合物封端或扩链反应,所得的碳化二亚胺预聚体具有较高官能度的同时具有较低的粘度,易于在水中分散。专利名称为一种不含有机溶剂而且可作为交联剂的稳定的聚碳二亚胺水分散体的制备方法的专利公开了一种聚碳化二亚胺交联剂,该法用多异氰酸酯在催化剂存在下反应得到聚碳化二亚胺,再与亲水胺或羟基官能化合物封端或扩链,所得化合物分散于水中后,用碱或缓冲剂调节PH为碱性,所制备的交联剂具有良好的交联性能和储存稳定性。但上述方法合成的水性聚碳化二亚胺对于许多未打磨难附着的基材,如镀锌板、碳钢板等,附着力提升仍然难以令人满意。

[0004] 因此,开发一种可提升水性涂料对多种基材的附着力的聚碳化二亚胺交联剂具有重要的研究意义和应用价值。

发明内容

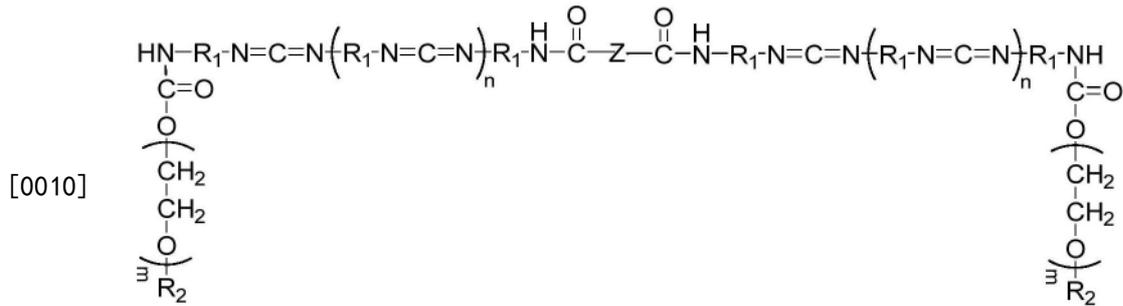
[0005] 本发明的目的在于克服现有技术的缺陷或不足,提供一种水性聚碳化二亚胺。本发明提供的水性聚碳化二亚胺以聚碳化二亚胺作为主链结构,同时含有三环癸烷基团和一定比例的聚己内酯结构,将其作为交联剂使用时,在低添加量下即可显著提升水性涂料对多种基材的附着力。

[0006] 本发明的另一目的在于提供上述水性聚碳化二亚胺的制备方法。

[0007] 本发明的另一目的在于提供上述水性聚碳化二亚胺作为交联剂在制备水性涂料中的应用。

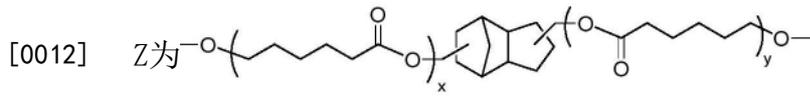
[0008] 为实现上述发明目的,本发明采用如下技术方案:

[0009] 一种水性聚碳化二亚胺,具有如式(I)所示的结构式:



式 (I)

[0011] 其中, R_1 为脂肪族的二异氰酸酯 $\text{OCN}-\text{R}_1-\text{NCO}$ 去除两个异氰酸酯基团后的残基; R_2 为 C_{1-8} 的烷基;



[0013] n 为0~5的整数; m 为1~50的整数; $x+y$ 为1~20的整数。

[0014] 本发明的发明人经反复研究发现,同时含有三环癸烷基团和一定比例的聚己内酯结构的聚碳化二亚胺,将其作为交联剂使用时,在低添加量下即可显著提升水性涂料对多种基材的附着力。这可能是因为:三环癸烷基团的脂环族结构具有低极性,有助于提升聚合物对基材的润湿性,而且其非对称性结构大大降低了聚合物的结晶性,也有助于附着力的提升。而一定含量的柔性的聚己内酯链段可以克服刚性的三环癸烷基团导致聚合物应力偏大的问题,避免附着力的降低。如不含柔性的聚己内酯链段,刚性的三环癸烷基团会使得聚合物应力偏大,附着力提升会显著下降。如含有过多的聚己内酯链段,也会使得聚合物中三环癸烷基团的含量降低,附着力也会下降。

[0015] 本发明提供的水性聚碳化二亚胺在低添加量下即具有较好的交联效果和附着力提升效果,可作为交联剂广泛应用于水性涂料中,以提升水性涂料对多种基材的附着力。

[0016] 优选地,所述脂肪族的二异氰酸酯 $\text{OCN}-\text{R}_1-\text{NCO}$ 为异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯或4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯。进一步优选为异佛尔酮二异氰酸酯或4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯。

[0017] 优选地, R_2 为 C_{1-4} 烷基,例如甲基、乙基、异丙基或正丁基。进一步优选为甲基。

[0018] 优选地, n 为0~2的整数。

[0019] 优选地, m 为5~20的整数。

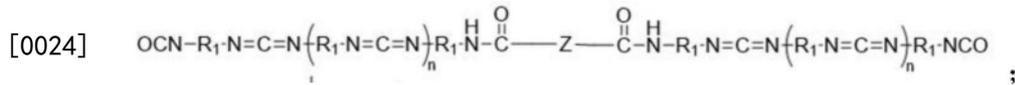
[0020] 优选地, $x+y$ 为1~10的整数。

[0021] 优选地,所述水性聚碳化二亚胺的数均分子量为1000~10000。进一步优选为1500~6000。

[0022] 上述水性聚碳化二亚胺的制备方法,包括如下步骤:

[0023] S1: 含碳化二亚胺的异氰酸酯预聚体 $\text{OCN}-\text{R}_1-\text{N}=\text{C}=\text{N}\left(\text{R}_1-\text{N}=\text{C}=\text{N}\right)_n-\text{R}_1-\text{NCO}$ 和己内酯改性三

环癸烷二甲醇二元醇 $\text{HO---}\left(\text{---}\left(\text{CH}_2\right)_6\text{---CO---O---}\right)_x\text{---}\left(\text{---}\left(\text{CH}_2\right)_6\text{---CO---O---}\right)_y\text{---OH}$ 反应,得



[0025] S2:
$$\text{OCN-R}_1\text{-N=C=N}\left(\text{R}_1\text{-N=C=N}\right)_n\text{R}_1\text{-N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Z}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N-R}_1\text{-N=C=N}\left(\text{R}_1\text{-N=C=N}\right)_n\text{R}_1\text{-NCO}$$
 和聚乙二醇单烷基醚反应,即得所述水性聚碳化二亚胺。

[0026] 优选地,S1中所述
$$\text{OCN-R}_1\text{-N=C=N}\left(\text{R}_1\text{-N=C=N}\right)_n\text{R}_1\text{-NCO}$$
 通过如下过程制备得到:脂肪族二异氰酸酯 $\text{OCN-R}_1\text{-NCO}$ 在催化剂存在的条件下加热自缩聚,即得。

[0027] 更为优选地,所述自缩聚催化剂为有机磷化合物,例如3-甲基-1-苯基磷杂环戊烯-1-氧化物(MPPO)、1-乙基-2-环磷烯-1-氧化物、1-甲基-3-氯-2-环磷烯-1-氧化物中的一种或几种。自缩聚催化剂重量为脂肪族二异氰酸酯 $\text{OCN-R}_1\text{-NCO}$ 重量的0.2~5%。

[0028] 更为优选地,所述自缩聚的温度为150~200℃,时间为3~20h。

[0029] 更为优选地,所述自缩聚在惰性气氛(例如氮气气氛)下进行。

[0030] 优选地,S1中所述己内酯改性三环癸烷二甲醇二元醇通过如下过程制备得到:三环癸烷二甲醇和己内酯发生扩链反应,即得所述己内酯改性三环癸烷二甲醇二元醇。

[0031] 更为优选地,所述三环癸烷二甲醇和己内酯的摩尔比为1:(1~10)。

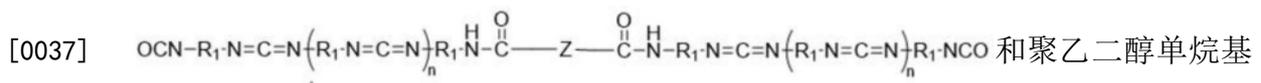
[0032] 更为优选地,所述开环扩链反应在催化剂存在条件下进行。

[0033] 进一步优选地,所述催化剂为有机锡催化剂(例如二丁基二月桂酸锡、辛酸亚锡、二丁基氧化锡)、有机钛催化剂(例如钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯)或有机酸(例如磷酸)中的一种或几种。

[0034] 更为优选地,所述开环扩链反应的温度为130~160℃,时间为3~8h。

[0035] 更为优选地,所述开环扩链反应在惰性气氛(例如氮气气氛)下进行。

[0036] 优选地,S2中所述



醚的摩尔比为1:(1.9~2.1)。

[0038] 优选地,S2中所述反应的温度为120~150℃,时间为1~4h。

[0039] 优选地,所述开环扩链反应在惰性气氛(例如氮气气氛)下进行。

[0040] 上述水性聚碳化二亚胺作为交联剂在制备水性涂料中的应用也在本发明的保护范围内。

[0041] 本发明还请求保护一种水性涂料,包括如下重量份数的组分:

[0042] 水性聚氨酯树脂85份,

[0043] 上述水性聚碳化二亚胺3~10份。

[0044] 优选地,所述水性涂料还包括其它助剂1~14份;进一步优选为3~8份。其它助剂的添加,可提升对应的性能。

[0045] 更为优选地,所述其它助剂为消泡剂、流平剂、助溶剂或增稠剂中的一种或几种。

[0046] 消泡剂:消除搅拌过程中产生的泡,以及反应过程中产生泡。其重量份数为0.1~1份;例如聚硅氧烷消泡剂、矿物油消泡剂等。

[0047] 流平剂:作用于涂料液体与空气的界面,提高漆膜表面的平整性,防止贝纳德漩涡等缺陷。其重量份数为0.1~1份;例如聚硅氧烷流平剂、丙烯酸流平剂等。

[0048] 助溶剂:用于提升涂料的成膜性能,并建立涂料挥发梯度,提升涂膜表面效果。其重量份数为1~10份;例如乙二醇丁醚、丙二醇丁醚、二乙二醇丁醚、二丙二醇甲醚、二丙二醇丁醚等。

[0049] 增稠剂:调节涂料的流变性能,提升涂料抗流挂、抗飞溅等性能。其重量份数为0.1~2份;例如聚氨酯增稠剂、碱溶胀型丙烯酸增稠剂、膨润土等。

[0050] 本发明还请求保护上述水性涂料的制备方法,包括如下步骤:将各组分混合均匀,即得所述水性涂料。

[0051] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0052] 本发明提供的水性聚碳化二亚胺不仅具有较好的交联特性,还可提升水性涂料的附着力,将其作为交联剂使用时,在低添加量下即可显著提升水性涂料对多种基材的附着力。

附图说明

[0053] 图1为水性聚碳化二亚胺的制备反应示意图。

具体实施方式

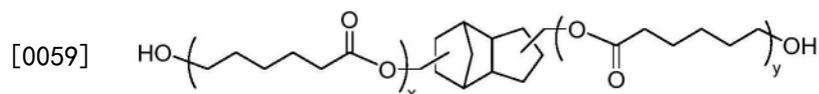
[0054] 下面结合实施例进一步阐述本发明。这些实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照本领域常规条件或按照制造厂商建议的条件;所使用的原料、试剂等,如无特殊说明,均为可从常规市场等商业途径得到的原料和试剂。本领域的技术人员在本发明的基础上所做的任何非实质性的变化及替换均属于本发明所要求保护的范畴。

[0055] 各实施例制备水性聚碳化二亚胺的反应过程如图1。

[0056] 实施例1

[0057] 本实施例提供一种水性聚碳化二亚胺B1,通过如下过程制备得到:

[0058] (1) 中间体A1的制备(其中平均聚合度 $\bar{z}=4.0$,其中 \bar{z} 为 $x+y$ 的平均值)



[0060] 反应瓶中通氮气,加294.4g三环癸烷二甲醇(OQ chemical公司,TCD alcohol DM)、684.8g ϵ -己内酯、0.98g二丁基二月桂酸锡,加热至150℃反应5h,得到中间体A1。

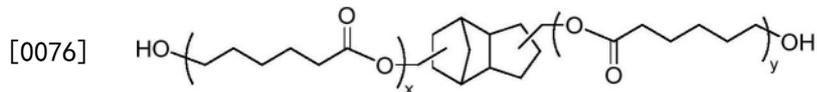
[0061] (2) 水性聚碳化二亚胺B1的制备(B1的理论分子量为2530,碳化二亚胺的官能度为3,其中, $0CN-R_1-NCO$ 为二环己基甲烷二异氰酸酯, R_2 为甲基,平均聚合度 $\bar{n}=0.5$,平均聚合度 $\bar{m}=7.2$)

醇单甲醚(350分子量),然后升温至 130℃反应2h,此时检测NCO值为零。降温至90℃,快速搅拌下加670.0g纯水,得到的水性聚碳化二亚胺交联剂B2为黄色透明液体,固含为40.3%,粘度为220cps。

[0073] 实施例3

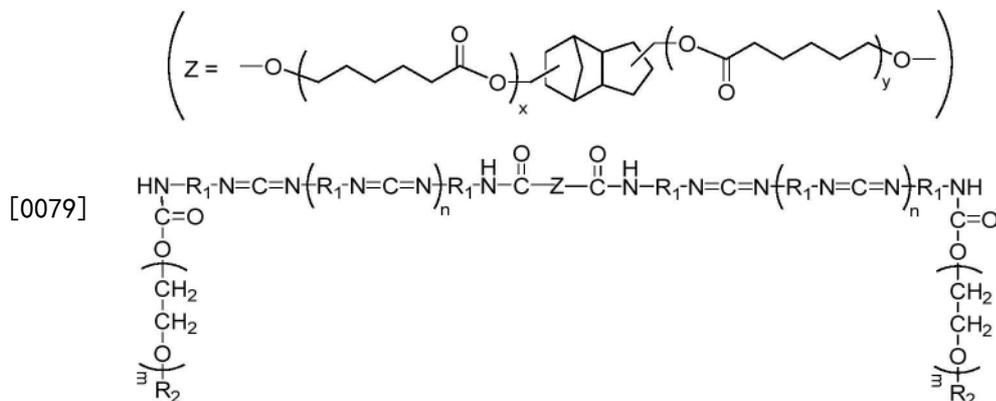
[0074] 本实施例提供一种水性聚碳化二亚胺B3,通过如下过程制备得到:

[0075] (2) 中间体A3的制备(其中平均聚合度 $\bar{z}=18.0$,其中 \bar{z} 为x+y的平均值)



[0077] 反应瓶中通氮气,加294.4g三环癸烷二甲醇(OQ chemical公司,TCD alcohol DM)、3081.8gε-己内酯、3.4g二丁基二月桂酸锡,加热至150℃反应 5h,得到中间体A3。

[0078] (3) 水性聚碳化二亚胺B3的制备(B3的理论分子量为4127,碳化二亚胺的官能度为3,其中,OCN-R₁-NCO为二环己基甲烷二异氰酸酯,R₂为甲基,平均聚合度 $\bar{n}=0.5$,平均聚合度 $\bar{m}=7.2$)

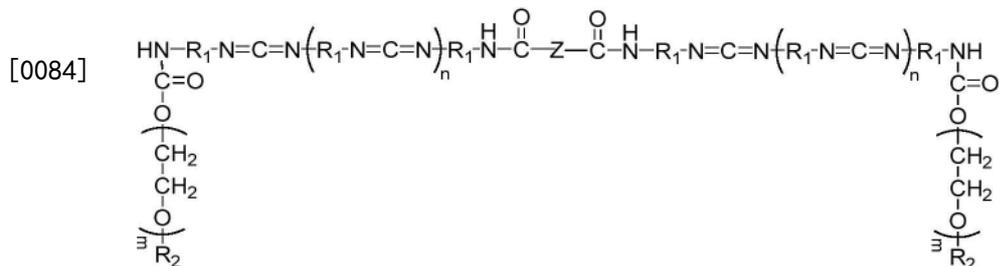
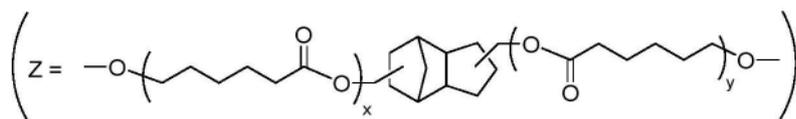


[0080] 反应瓶中通氮气,加262.0g的二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、2.6g 的3-甲基-1-苯基膦杂环戊烯-1-氧化物(MPPO),加热至150℃,反应至NCO 值为14.3%。降温至100℃以下,加450中间体A3,然后升温至130℃反应2h。再降温至100℃以下,加147.0g聚乙二醇单甲醚(350分子量),然后升温至 130℃反应2h,此时检测NCO值为零。降温至90℃,快速搅拌下加1200.0g纯水,得到的水性聚碳化二亚胺交联剂B3为乳白液体,固含为41.0%,粘度为 80cps。

[0081] 实施例4

[0082] 本实施例提供一种水性聚碳化二亚胺B4,通过如下过程制备得到:

[0083] 水性聚碳化二亚胺B4的制备(B4的理论分子量为2330,碳化二亚胺的官能度为3,其中,OCN-R₁-NCO为异佛尔酮二异氰酸酯,R₂为甲基,平均聚合度 $\bar{n}=0.5$,平均聚合度 $\bar{m}=7.2$,中间体A1的平均聚合度 $\bar{z}=4.0$,其中 \bar{z} 为x+y的平均值)

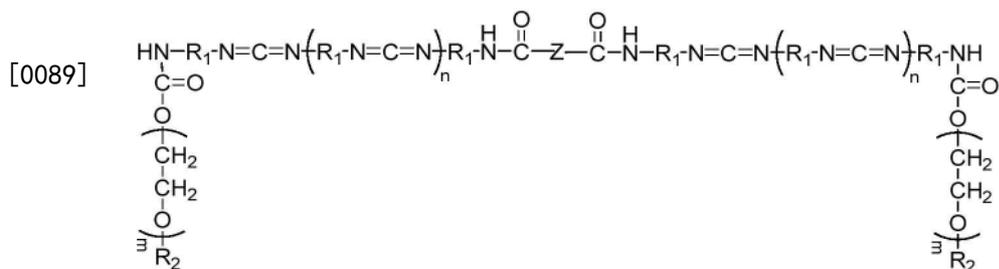
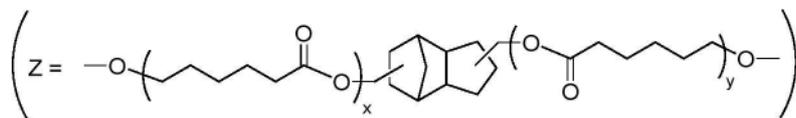


[0085] 反应瓶中通氮气,加222.0g的异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2.2g的3-甲基-1-苯基膦杂环环戊烯-1-氧化物(MPPPO),加热至150℃,反应至NCO值为17.2%。降温至100℃以下,加130.6g中间体A1,然后升温至130℃反应2h。再降温至100℃以下,加147.0g聚乙二醇单甲醚(350分子量),然后升温至130℃反应2h,此时检测NCO值为零。降温至90℃,快速搅拌下加720.0g纯水,得到的水性聚碳化二亚胺交联剂B4为黄色透明液体,固含为39.8%,粘度为250cps。

[0086] 实施例5

[0087] 本实施例提供一种水性聚碳化二亚胺B5,通过如下过程制备得到:

[0088] 水性聚碳化二亚胺B5的制备(B5的理论分子量为5830,碳化二亚胺的官能度为3,其中,OCN-R₁-NCO为二环己基甲烷二异氰酸酯,R₂为甲基,平均聚合度 $\bar{n}=0.5$,平均聚合度 $\bar{m}=44.7$,中间体A1的平均聚合度 $\bar{z}=4.0$,其中 \bar{z} 为 $x+y$ 的平均值)



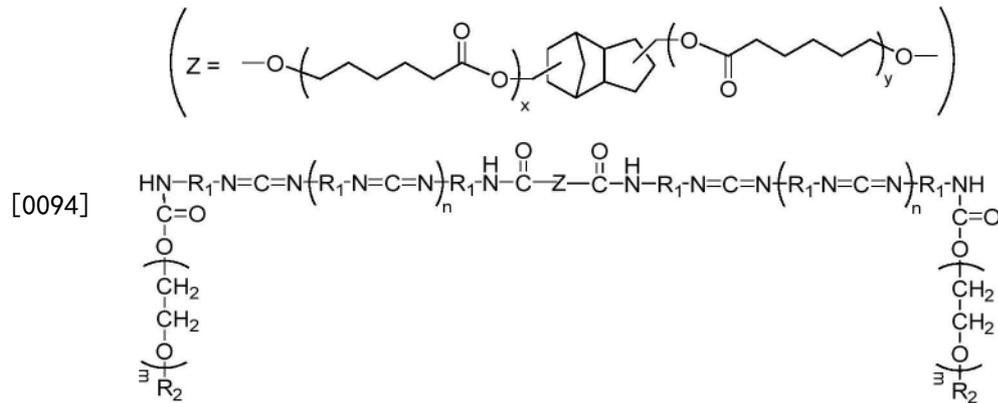
[0090] 反应瓶中通氮气,加262.0g的二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、2.6g的3-甲基-1-苯基膦杂环环戊烯-1-氧化物(MPPPO),加热至150℃,反应至NCO值为14.3%。降温至100℃以下,加130.6g中间体A1,然后升温至130℃反应2h。再降温至100℃以下,加840.0g聚乙二醇单甲醚(2000分子量),然后升温至130℃反应2h,此时检测NCO值为零。降温至90℃,快速搅拌下加2200.0g纯水,得到的水性聚碳化二亚胺交联剂B5为黄色透明液体,固含为35.5%,粘度为120cps。

[0091] 实施例6

[0092] 本实施例提供一种水性聚碳化二亚胺B6,通过如下过程制备得到:

[0093] 水性聚碳化二亚胺B6的制备(B6的理论分子量为2530,碳化二亚胺的官能度为3,其中,OCN-R₁-NCO为二环己基甲烷二异氰酸酯,R₂为丁基,平均聚合度 $\bar{n}=0.5$,平均聚合度

$\bar{m}=6.3$, 中间体A1的平均聚合度 $\bar{z}=4.0$, 其中 \bar{z} 为 $x+y$ 的平均值)

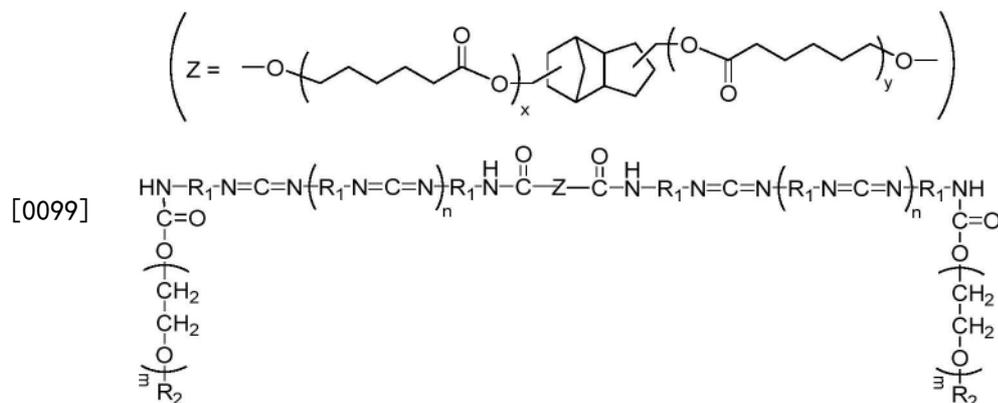


[0095] 反应瓶中通氮气,加262.0g的二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、2.6g的3-甲基-1-苯基磷杂环戊烯-1-氧化物(MPPO),加热至150℃,反应至NCO值为14.3%。降温至100℃以下,加130.6g中间体A1,然后升温至130℃反应2h。再降温至100℃以下,加147.0g聚乙二醇单丁醚(350分子量),然后升温至130℃反应2h,此时检测NCO值为零。降温至90℃,快速搅拌下加770.0g纯水,得到的水性聚碳化二亚胺交联剂B6为黄色透明液体,固含为40.1%,粘度为120cps。

[0096] 实施例7

[0097] 本实施例提供一种水性聚碳化二亚胺B7,通过如下过程制备得到:

[0098] 水性聚碳化二亚胺B7的制备(B7的理论分子量为2970,碳化二亚胺的官能度为5,其中, $\text{OCN-R}_1\text{-NCO}$ 为二环己基甲烷二异氰酸酯, R_2 为甲基,平均聚合度 $\bar{n}=1.5$,平均聚合度 $\bar{m}=7.2$,中间体A1的平均聚合度 $\bar{z}=4.0$,其中 \bar{z} 为 $x+y$ 的平均值)

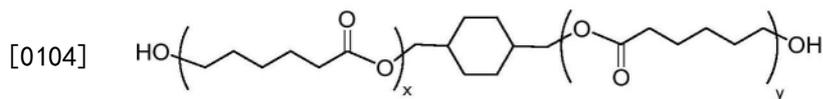


[0100] 反应瓶中通氮气,加367.0g的二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、3.7g的3-甲基-1-苯基磷杂环戊烯-1-氧化物(MPPO),加热至150℃,反应至NCO值为10.4%。降温至100℃以下,加130.6g中间体A1,然后升温至130℃反应2h。再降温至100℃以下,加147.0g聚乙二醇单甲醚(350分子量),然后升温至130℃反应2h,此时检测NCO值为零。降温至90℃,快速搅拌下加940.0g纯水,得到的水性聚碳化二亚胺交联剂B7为黄色透明液体,固含为39.1%,粘度为400cps。

[0101] 对比例1

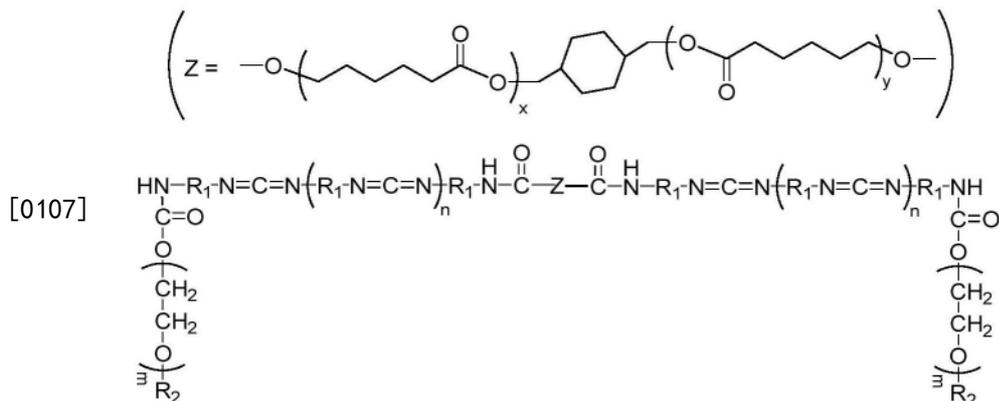
[0102] 本对比例提供一种水性聚碳化二亚胺B8,通过如下过程制备得到:

[0103] (1) 中间体A8的制备 (其中平均聚合度 $\bar{z}=4.0$, 其中 \bar{z} 为 $x+y$ 的平均值)



[0105] 反应瓶中通氮气,加216.3g环己烷二甲醇、684.8g ϵ -己内酯、0.90g二丁基二月桂酸锡,加热至150℃反应5h,得到中间体A8。

[0106] (2) 水性聚碳化二亚胺B8的制备 (B8的理论分子量为2480,碳化二亚胺的官能度为3,其中,OCN-R₁-NCO为二环己基甲烷二异氰酸酯,R₂为甲基,平均聚合度 $\bar{n}=0.5$,平均聚合度 $\bar{m}=7.2$)

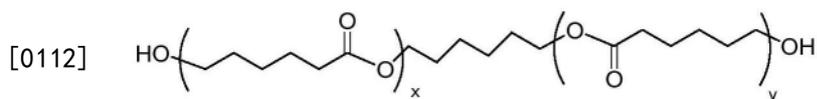


[0108] 反应瓶中通氮气,加262.0g的二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI)、2.6g 的3-甲基-1-苯基膦杂环环戊烯-1-氧化物 (MPP0),加热至150℃,反应至NCO 值为14.3%。降温至100℃以下,加120.2g中间体A8,然后升温至130℃反应 2h。再降温至100℃以下,加147.0g聚乙二醇单甲醚 (350分子量),然后升温至130℃反应2h,此时检测NCO值为零。降温至90℃,快速搅拌下加780.0g 纯水,得到的水性聚碳化二亚胺交联剂B8为黄色透明液体,固含为39.3%,粘度为550cps。

[0109] 对比例2

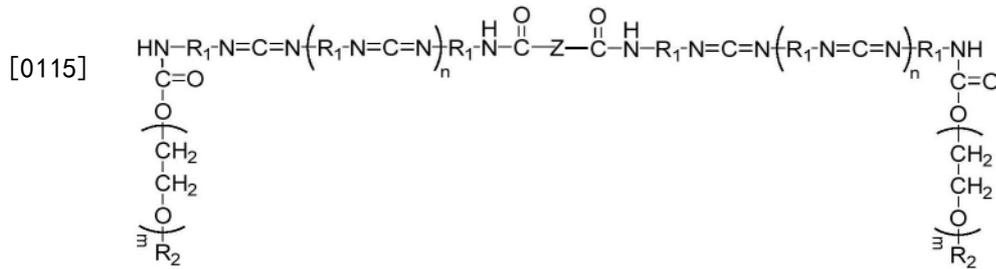
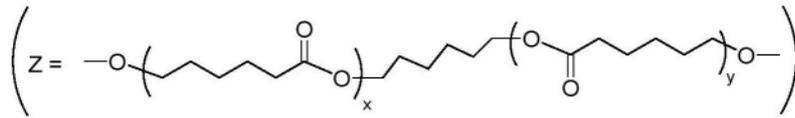
[0110] 本对比例提供一种水性聚碳化二亚胺B9,通过如下过程制备得到:

[0111] (1) 中间体A9的制备 (其中平均聚合度 $\bar{z}=4.0$, 其中 \bar{z} 为 $x+y$ 的平均值)



[0113] 反应瓶中通氮气,加177.3g己二醇、684.8g ϵ -己内酯、0.90g二丁基二月桂酸锡,加热至150℃反应5h,得到中间体A9。

[0114] (3) 水性聚碳化二亚胺B9的制备 (B9的理论分子量为2450,碳化二亚胺的官能度为3,其中,OCN-R₁-NCO为二环己基甲烷二异氰酸酯,R₂为甲基,平均聚合度 $\bar{n}=0.5$,平均聚合度 $\bar{m}=7.2$)

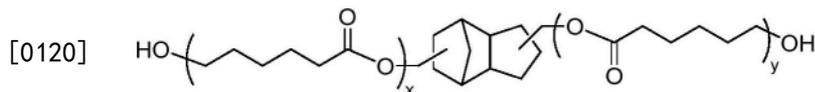


[0116] 反应瓶中通氮气,加262.0g的二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、2.6g的3-甲基-1-苯基膦杂环戊烯-1-氧化物(MPPPO),加热至150℃,反应至NCO值为14.3%。降温至100℃以下,加115.0g中间体A9,然后升温至130℃反应2h。再降温至100℃以下,加147.0g聚乙二醇单甲醚(350分子量),然后升温至130℃反应2h,此时检测NCO值为零。降温至90℃,快速搅拌下加750.0g纯水,得到的水性聚碳化二亚胺交联剂B9为黄色透明液体,固含为40.0%,粘度为310cps。

[0117] 对比例3

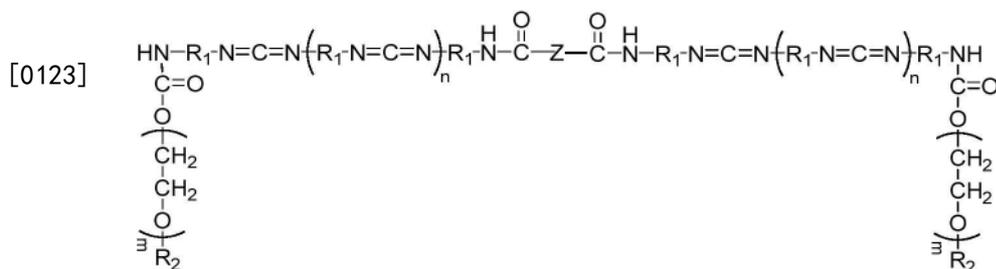
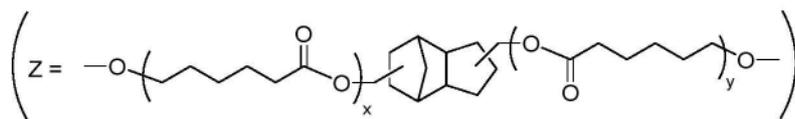
[0118] 本实施例提供一种水性聚碳化二亚胺B10,通过如下过程制备得到:

[0119] (1) 中间体A10的制备(其中平均聚合度 $\bar{z}=0.3$,其中 \bar{z} 为x+y的平均值)



[0121] 反应瓶中通氮气,加294.4g三环癸烷二甲醇(OQ chemical公司,TCD alcohol DM)、51.4gε-己内酯、0.35g二丁基二月桂酸锡,加热至150℃反应5h,得到中间体A10。

[0122] (4) 水性聚碳化二亚胺B10的制备(B10的理论分子量为2110,碳化二亚胺的官能度为3,其中,OCN-R₁-NCO为二环己基甲烷二异氰酸酯,R₂为甲基,平均聚合度 $\bar{n}=0.5$,平均聚合度 $\bar{m}=7.62$)



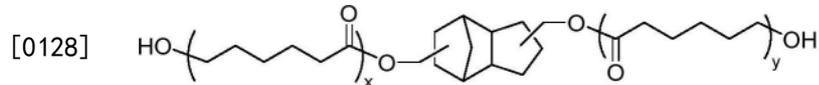
[0124] 反应瓶中通氮气,加262.0g的二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、2.6g的3-甲基-1-苯基膦杂环戊烯-1-氧化物(MPPPO),加热至150℃,反应至NCO值为14.3%。降温至100℃以下,加46.2g中间体A10,然后升温至130℃反应2h。再降温至100℃以下,加147.0g聚乙二醇单甲醚(350分子量),然后升温至130℃反应2h,此时检测NCO值为零。降温至90℃,快速

搅拌下加660.0g 纯水,得到的水性聚碳化二亚胺交联剂B10为黄色透明液体,固含为39.5%,粘度为150cps。

[0125] 对比例4

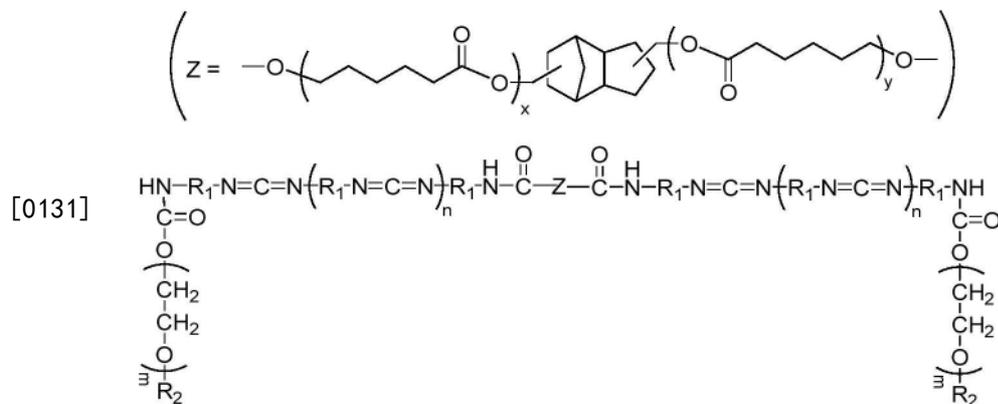
[0126] 本实施例提供一种水性聚碳化二亚胺B11,通过如下过程制备得到:

[0127] (1) 中间体A11的制备(其中平均聚合度 $\bar{z}=35.0$,其中 \bar{z} 为 $x+y$ 的平均值)



[0129] 反应瓶中通氮气,加294.4g三环癸烷二甲醇(OQ chemical公司,TCD alcohol DM)、5992.4g ϵ -己内酯、6.3g二丁基二月桂酸锡,加热至150℃反应 5h,得到中间体A11。

[0130] (4) 水性聚碳化二亚胺B11的制备(B11的理论分子量为4930,碳化二亚胺的官能度为3,其中,OCN-R₁-NCO为二环己基甲烷二异氰酸酯,R₂为甲基,平均聚合度 $\bar{n}=0.5$,平均聚合度 $\bar{m}=7.2$)



[0132] 反应瓶中通氮气,加262.0g的二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、2.6g 的3-甲基-1-苯基磷杂环戊烯-1-氧化物(MPPO),加热至150℃,反应至NCO 值为14.3%。降温至100℃以下,加839.2g中间体A11,然后升温至130℃反应2h。再降温至100℃以下,加147.0g聚乙二醇单甲醚(350分子量),然后升温至130℃反应2h,此时检测NCO值为零。降温至90℃,快速搅拌下加1670.0g 纯水,得到的水性聚碳化二亚胺交联剂B11为乳白状液体,固含为42.3%,粘度为60cps。

[0133] 性能测试

[0134] 对各实施例和对比例提供的水性聚碳化二亚胺的性能进行测试。过程如下:

[0135] 将各实施例和对比例提供的水性聚碳化二亚胺分别与商品化的水性聚氨酯分散体(商品牌号PU-6081,广州冠志新材料,固含:38%)按表1和表2的配方配制成水性涂料进行性能对比,配方13为不添加水性聚碳化二亚胺交联剂的对比配方。

[0136] 表1水性涂料的配方(份)

[0137]

材料	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5	配方 6	配方 7	配方 8	配方 9
PU-6081	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
Tego Airex 902W (赢创消泡剂)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Tego Glide 450 (赢创流平剂)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
二丙二醇甲醚 (陶氏助溶剂)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
二丙二醇丁醚 (陶氏助溶剂)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
OS-8W (冠志增稠剂)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
纯水	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0

[0138]

交联剂 B1 (实施例 1)	8.0	/	/	/	/	/	/	3.0	10.0
交联剂 B2 (实施例 2)	/	8.0	/	/	/	/	/	/	/
交联剂 B3 (实施例 3)	/	/	8.0	/	/	/	/	/	/
交联剂 B4 (实施例 4)	/	/	/	8.0	/	/	/	/	/
交联剂 B5 (实施例 5)	/	/	/	/	8.0	/	/	/	/
交联剂 B6 (实施例 6)	/	/	/	/	/	8.0	/	/	/
交联剂 B7 (实施例 7)	/	/	/	/	/	/	8.0	/	/

[0139] 表2水性涂料的配方(份)

材料	配方 10	配方 11	配方 12	配方 13	配方 14
PU-6081	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
Tego Airex 902W (赢创消泡剂)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Tego Glide 450 (赢创流平剂)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
二丙二醇甲醚 (陶氏助溶剂)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
二丙二醇丁醚 (陶氏助溶剂)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
OS-8W (冠志增稠剂)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
纯水	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
交联剂 B8 (对比例 1)	8.0	/	/	/	/
交联剂 B9 (对比例 2)	/	8.0	/	/	/
交联剂 B10(对比例 3)	/	/	8.0	/	/
交联剂 B11(对比例 4)	/	/	/	8.0	/

[0141] 对各配方的水性涂料的附着力进行如下测试:基材不打磨直接喷涂,干膜 25±3um,80℃烘烤2h,再室温放置3天,按GB/T 9286-2021方法测定(评分 0-5分,0为最佳,5为最差,评分为0~1时,表明该水性涂料的附着力可满足使用需求),测试结果如表3。

[0142] 表3水性涂料的附着力测试结果

水性涂料	镀锌板	碳钢	铝
配方1	0	1	0
配方2	0	1	0
配方3	0	1	0
配方4	0	1	1
配方5	0	1	0
配方6	0	1	0
配方7	0	1	0
配方8	0	1	1
配方9	0	1	0
配方10	3	5	4
配方11	3	5	4
配方12	2	4	3
配方13	2	3	3
配方14	5	5	5

[0144] 上述结果表明,与未添加交联剂的配方14相比,添加了本发明各实施例的水性聚碳化二亚胺作为交联剂得到的水性涂料对几种不同的未打磨基材均有良好的附着力。而配方10和11中选用的水性聚碳化二亚胺交联剂B7和B8不含三癸烷二甲醇为起始原料的二元

醇结构;配方12和13中选用的水性聚碳化二亚胺交联剂B10和B11含有聚己内酯含量过高或过低,均表现出较差的附着力。

[0145] 本领域的普通技术人员将会意识到,这里的实施例是为了帮助读者理解本发明的原理,应被理解为本发明的保护范围并不局限于这样的特别陈述和实施例。本领域的普通技术人员可以根据本发明公开的这些技术启示做出各种不脱离本发明实质的其它各种具体变形和组合,这些变形和组合仍然在本发明的保护范围内。

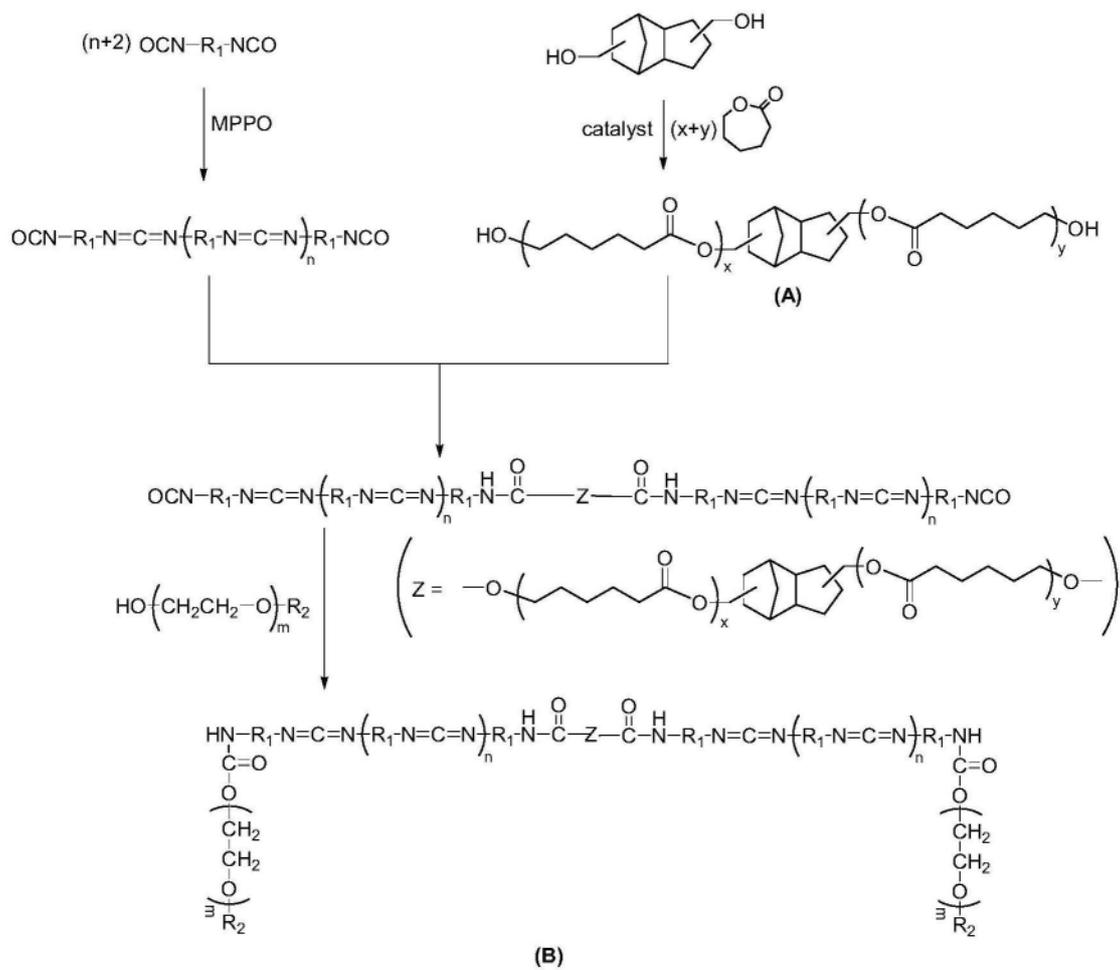


图1