

[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 200880006932.X

[51] Int. Cl.

C08G 18/10 (2006.01)

C08K 5/29 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

[43] 公开日 2010年1月13日

[11] 公开号 CN 101627068A

[22] 申请日 2008.3.3

[21] 申请号 200880006932.X

[30] 优先权

[32] 2007.3.2 [33] JP [31] 053526/2007

[86] 国际申请 PCT/JP2008/053795 2008.3.3

[87] 国际公布 WO2008/108346 日 2008.9.12

[85] 进入国家阶段日期 2009.9.2

[71] 申请人 日本聚氨酯工业株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 城野孝喜 泉直考 大木育 千叶充

[74] 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所

代理人 刘新宇 李茂家

权利要求书 2 页 说明书 26 页

[54] 发明名称

水性聚氨酯类树脂组合物以及使用它的涂料组合物

[57] 摘要

本发明的课题是，在水性聚氨酯类树脂涂料组合物中使用内部交联剂和外部交联剂，从而进一步提高涂膜的硬度的二液型组合物，并在为了改善外部交联剂和主剂乳液的混合性而使用高沸点溶剂使外部交联剂稀释分散的情况下来提高涂膜的光泽性。其解决的方案是一种二液型水性聚氨酯类树脂组合物，其特征在于，作为(A)成分含有：在使(a)二异氰酸酯化合物与(b)具有活性氢基团的脂肪酸和(c)多元醇化合物反应得到的聚氨酯预聚物中配合多官能团多异氰酸酯化合物和琥珀酸酯类磺酸盐，中和处理后进行链增长反应得到的水性聚氨酯类树脂，作为(B)成分含有：能够分散于(A)成分中的多官能团多异氰酸酯化合物。

1. 一种二液型水性聚氨酯类树脂组合物，其特征在于，作为(A)成分含有：在使(a)二异氰酸酯化合物与(b)具有活性氢基团的脂肪酸和(c)多元醇化合物反应得到的聚氨酯预聚物中配合多官能团多异氰酸酯化合物和琥珀酸酯类磺酸盐，中和处理后进行链增长反应得到的水性聚氨酯类树脂，作为(B)成分含有：能够分散于(A)成分中的多官能团多异氰酸酯化合物。

2. 一种二液型水性聚氨酯类树脂组合物，其特征在于，作为(A)成分含有：在使(a)二异氰酸酯化合物与(b)具有活性氢基团的脂肪酸和(c)多元醇化合物反应得到的聚氨酯预聚物中配合多官能团多异氰酸酯化合物，中和处理后进行链增长反应得到的聚氨酯类树脂，作为(B)成分含有：能够分散于(A)成分中的多官能团多异氰酸酯化合物和琥珀酸酯类磺酸盐。

3. 根据权利要求1或2所述的二液型水性聚氨酯类树脂组合物，其特征在于，琥珀酸酯类磺酸盐是二烷基琥珀酸酯磺酸钠盐，并且烷基的碳原子数为6~30。

4. 根据权利要求1或3所述的二液型水性聚氨酯类树脂组合物，其特征在于，相对于(A)成分的水性聚氨酯类树脂分散体100质量份，配合0.3~3.5质量份琥珀酸酯类磺酸盐。

5. 根据权利要求1~4任一项所述的二液型水性聚氨酯类树脂组合物，其特征在于，(a)二异氰酸酯化合物是脂肪族二异氰酸酯化合物，(b)具有活性氢基团的脂肪酸是二羟甲基脂肪酸，(c)多元醇化合物是数均分子量为800~6000的聚酯二醇或聚碳酸酯二醇或聚醚二醇，多官能团多异氰酸酯化合物是HDI三聚体型多异氰酸酯或HDI脲基甲酸酯型多异氰酸酯。

6. 根据权利要求1~5任一项所述的二液型水性聚氨酯类

树脂组合物，其特征在于，(B)成分通过高沸点溶剂来稀释，在被覆剂的形态下使水性树脂组合物常温固化。

7. 一种二液型水性聚氨酯类树脂涂料组合物，其特征在于，权利要求1~6任一项所述的二液型水性聚氨酯类树脂组合物含有涂料用添加剂。

8. 根据权利要求7所述的水性聚氨酯类树脂涂料组合物，其特征在于，涂料组合物是(A)成分的水性聚氨酯类树脂以及(B)成分的作为固化剂的多官能团多异氰酸酯化合物的二组分成套材料，当作为涂料使用时将二组分混合。

9. 一种权利要求1或3所述的二液型水性聚氨酯类树脂组合物的制造方法，其特征在于，使(A)成分与作为(B)成分的能够分散于(A)成分中的多官能团多异氰酸酯化合物成为成套组合物，其中所述(A)成分是使(a)二异氰酸酯化合物、(b)具有活性氢基团的脂肪酸以及(c)多元醇化合物反应，形成聚氨酯预聚物，配合多官能团多异氰酸酯化合物和琥珀酸酯类磺酸盐，利用中和剂进行中和处理后进行链增长反应，形成水性聚氨酯类树脂来作为(A)成分。

水性聚氨酯类树脂组合物以及使用它的涂料组合物

技术领域

[0001]本发明涉及水性聚氨酯类树脂组合物以及作为其优异用途的涂料组合物，具体地说，涉及水性聚氨酯类树脂涂料组合物及其制造方法，该水性聚氨酯类树脂涂料组合物是在二液型水性聚氨酯类树脂组合物中配合作为特定乳化剂的琥珀酸酯类磺酸盐，常温固化的涂膜硬度和光泽性提高，贮藏稳定性也优异的水性聚氨酯类树脂涂料组合物。

背景技术

[0002]由于聚氨酯树脂组合物的各种优异的物性、高功能化等，其广泛地应用于涂料、粘合剂或印刷油墨、各种工业材料成型材料等。

其中，作为被覆剂，尤其是作为涂料用组合物的聚氨酯树脂组合物主要应用于汽车材料、建材的涂料等，但就环境保护、作业安全性等考虑，期待不使用有机溶剂的水性（水系）组合物，对于不使用有机溶剂而经济上有利的水性聚氨酯树脂组合物，为了获得与有机溶剂类组合物同样的耐水性、耐溶剂性等各种物性，一直在进行改良研究。

[0003]作为典型例子，公开了本申请的申请人的水性涂覆剂用聚氨酯乳液的制造方法，该方法是提高水性聚氨酯树脂被覆剂的被膜外观和耐水性、耐溶剂性等各种物性的改良技术，包括以下内容：使有机二异氰酸酯和分子多元醇以及含羧基低分子二醇反应，制造含羧基异氰酸酯基末端聚氨酯预聚物（A），将其与疏水性多异氰酸酯或含非离子性极性基团多异氰酸酯（B）混合，然后利用中和剂（C）中和体系中的羧基后，在水

中使之乳化，进行链增长反应。（参照专利文献1和专利文献2）

本申请的申请人不断地进行所述水性涂覆剂用聚氨酯乳液及其制造方法改良和应用的研究，作为其一系列的改良技术的例子，已经对大量关联开发技术提出了在先申请，例如：提出了一种水性聚氨酯树脂组合物（PCT/JP2006/306156），该水性聚氨酯树脂组合物是为了控制异氰酸酯基的反应性而延长凝胶化时间等，其特征在于，作为（A）成分含有：使（a）二异氰酸酯化合物与（b）具有末端羟基且具有与碳-碳不饱和键相邻的羰基的化合物、（c）具有活性氢基团的脂肪酸以及（d）多元醇化合物反应得到的、包含由中和处理后的脲反应和迈克尔加成反应产生的残留氨基的水系多胺树脂，以及作为（B）成分含有：能够分散于（A）成分中的多异氰酸酯化合物；另外提出了，为了改良水分散性、贮藏稳定性等，在同样的聚氨酯树脂乳液中，嵌段异氰酸酯，形成微细的芯壳结构的乳液颗粒的含嵌段异氰酸酯的乳液组合物（日本特愿2006-223683）等。

[0004]并且，本申请的申请人为了进一步开发改良所述水系（水性）聚氨酯树脂组合物，在制造水性聚氨酯树脂时，在聚氨酯预聚物中配合多官能团多异氰酸酯而提高内部交联度，并且使水性聚氨酯树脂组合物从一液型变成与多官能团多异氰酸酯化合物固化剂的二液型（二组分体系），使作为被覆剂组合物（涂料组合物）的形态多样化。

但是，当使用内部高交联的低羟基水性聚氨酯树脂时，对于二液型组合物，为了降低多官能团多异氰酸酯化合物粘度，提高混合性，以及提高组合物的成膜性，利用高沸点溶剂稀释分散多官能团多异氰酸酯化合物，但是，此时产生如下问题：涂布二液型组合物而获得的涂膜的光泽大幅降低。

[0005]另外，作为提高二组分体系的水性聚氨酯树脂被覆组合

物的被覆涂膜光泽性的方法，已知有：在水性聚氨酯树脂分散液中配合乙二醇、新戊二醇等多元醇添加剂的方法（参照专利文献3）；使用具有含环氧乙烷单元的聚醚链的水分散性多异氰酸酯固化剂的方法（参照专利文献4）等，但是即便光泽性提高，涂膜硬度、涂料组合物的贮藏稳定性等并不能认为足够满意。

[0006]专利文献1：日本特开2005-194375号公报（摘要）

专利文献2：日本特开2005-247897号公报（摘要）

专利文献3：日本特开平4-233983号公报（摘要，0044~0045段）

专利文献4：日本特开2000-34439号公报（摘要）

发明内容

发明要解决的问题

[0007]在0004~0005段记载的水系（水性）聚氨酯树脂组合物中，使用内部高交联的低羟基水性聚氨酯树脂而进一步提高涂膜硬度时，对于二液型组合物，为了提高多官能团多异氰酸酯化合物与主剂乳液的混合性而利用高沸点溶剂稀释分散多官能团多异氰酸酯化合物，但是，此时涂布二液型组合物而成的涂膜的光泽大幅降低，因此，本发明应解决的课题是提高所述情况下的光泽性。

用于解决问题的方案

[0008]本发明的发明人为了解决上述课题，通过外部交联而提高涂膜硬度，为了提高二液型（二组分体系）即使用了内部高交联的低羟基水性聚氨酯树脂的水性聚氨酯类树脂组合物下的涂膜光泽性，对于所述水性聚氨酯类树脂组合物，考虑研究了各成分原料的改性、变更或者追加新成分材料、配合新添加剂等，并进行反复的试验。在此过程中，可以发现：选择添加剂

而添加配合作为特定添加剂的阴离子性乳化剂 - 琥珀酸酯类磺酸盐，尤其是添加配合二烷基琥珀酸酯磺酸钠盐时，水性聚氨酯树脂主剂与利用高沸点溶剂稀释的多异氰酸酯固化剂的混合性提高，分散性变好，被覆涂膜的光泽大幅提高，从而完成了本发明创造。

[0009]其基本构成是一种二液型水性聚氨酯类树脂组合物，其含有：在使二异氰酸酯化合物与具有活性氢基团的脂肪酸和多元醇化合物反应得到聚氨酯预聚物中配合多官能团多异氰酸酯化合物和琥珀酸酯类磺酸盐，在中和处理后进行链增长反应得到的水性聚氨酯类树脂；以及作为其它成分含有：能够分散于水性聚氨酯类树脂中的多官能团多异氰酸酯化合物。作为其他方案，是针对所述二液型水性聚氨酯类树脂组合物，在其他成分的多官能团多异氰酸酯化合物中配合琥珀酸酯类磺酸盐。

[0010]更具体地讲，作为理想的附加实施方式，琥珀酸酯类磺酸盐是二烷基琥珀酸酯磺酸钠盐，相对于100质量份水性聚氨酯类树脂分散体，配合0.3~3.5质量份，二异氰酸酯化合物是脂肪族二异氰酸酯化合物，具有活性氢基团的脂肪酸是二羟甲基脂肪酸，多元醇化合物是数均分子量为800~6000的聚酯二醇或聚碳酸酯二醇或聚醚二醇，作为固化剂的多官能团多异氰酸酯化合物是HDI三聚体型多异氰酸酯或HDI脲基甲酸酯型多异氰酸酯，链增长反应是利用水或胺进行的。

另外，其他成分通过高沸点溶剂来稀释，在被覆剂的形态下使水性树脂组合物常温下固化，二液型水性聚氨酯类树脂组合物是含有涂料用添加剂的二液型水性聚氨酯类树脂涂料组合物。进一步，涂料组合物是主剂成分的水性聚氨酯类树脂以及其他成分的作为固化剂的多官能团多异氰酸酯化合物的二组分成套材料，当作为涂料使用时，涂料组合物是混合二组分的水

性聚氨酯类树脂涂料组合物。

[0011]作为本发明的水性聚氨酯类树脂组合物的制造方法，通过使水性聚氨酯类树脂与作为其他成分的能够分散于水性聚氨酯类树脂中的多官能团多异氰酸酯化合物成为成套组合物来制造，其中所述水性聚氨酯类树脂如下形成：使二异氰酸酯化合物、具有活性氢基团的脂肪酸以及多元醇化合物反应，形成聚氨酯预聚物，配合多官能团多异氰酸酯化合物和琥珀酸酯类磺酸盐，利用中和剂进行中和处理后进行链增长反应，形成水性聚氨酯类树脂。

[0012]在由以上基本构成和实施方式组成的本发明中，列举以下特征，即特殊的功能，(i)水系的聚氨酯类树脂组合物，其基本上不使用有机溶剂，因此解决了环境保护、作业安全性等问题，经济性也提高，不会损坏树脂组合物的贮藏稳定性，被覆涂膜的光泽性提高，还能够进一步提高被覆涂膜的硬度。(ii)原来，如果不配合作为其他成分的多官能团多异氰酸酯，即使涂膜的光泽优异，耐水性、耐碱性也低，如果配合作为其他成分的多官能团多异氰酸酯，涂膜的光泽优异，耐水性、耐碱性也高。(iii)水系的聚氨酯类树脂组合物是二液型的，因此可以在使用现场进行涂布施工时混合，从而能够将贮藏稳定确保到施工，即使不使用混合搅拌机而利用人工搅拌混合就能够容易地将其他成分的高沸点溶剂分散多官能团多异氰酸酯均匀地分散混合于主剂中，由于是常温固化型，因此在现场施工时无需加热装置。(iv)以前的MPEG改性非离子固化剂不需要高沸点溶剂，在主剂中的分散性很差，而在本发明中与主剂分散性优异，而且作为多官能团多异氰酸酯成分的减粘剂的高沸点溶剂还具有成膜助剂的功能。(v)作为本发明主要成分的添加剂并不是特殊、昂贵的原材料，而是如二烷基琥珀酸酯磺酸钠盐那

样的阴离子性的乳化剂，是市场上销售的普通原料，能够比较便宜地、方便地获得。

[0013]然而，无论在0006段记载的作为现有技术的各专利文献，还是进一步检查其他专利文献，为了提高二液型水性聚氨酯类树脂组合物的被覆涂膜的光泽性，根本看不到配合添加二烷基琥珀酸酯磺酸钠盐那样的阴离子性乳化剂的技术特征，也看不到具备上述(i)~(v)所述特性的技术方案，也不能丝毫地显出上述特点。

[0014]以上概述了本发明的创造过程以及本发明的特有技术特征和特别的特征，因而纵览该发明的整体构成并进行明确地记载时，本发明是由以下发明单元组构成的，将发明[1]作为基本发明，其下面的发明是基本发明的其他方式，或者是作为实施方案的发明单元。(发明组全部统称为“本发明”。)

[0015][1]一种二液型水性聚氨酯类树脂组合物，其特征在于，作为(A)成分含有：在使(a)二异氰酸酯化合物与(b)具有活性氢基团的脂肪酸和(c)多元醇化合物反应得到的聚氨酯预聚物中配合多官能团多异氰酸酯化合物和琥珀酸酯类磺酸盐，中和处理后进行链增长反应得到的水性聚氨酯类树脂，作为(B)成分含有：能够分散于(A)成分中的多官能团多异氰酸酯化合物。

[2]一种二液型水性聚氨酯类树脂组合物，其特征在于，作为(A)成分含有：在使(a)二异氰酸酯化合物与(b)具有活性氢基团的脂肪酸和(c)多元醇化合物反应得到的聚氨酯预聚物中配合多官能团多异氰酸酯化合物，中和处理后进行链增长反应得到的聚氨酯类树脂，作为(B)成分含有：能够分散于(A)成分中的多官能团多异氰酸酯化合物和琥珀酸酯类磺酸盐。

[3]如[1]或[2]所述的二液型水性聚氨酯类树脂组合物，其特征在于，琥珀酸酯类磺酸盐是二烷基琥珀酸酯磺酸钠盐，并且烷基的碳原子数为6~30。

[4]如[1]或[3]所述的二液型水性聚氨酯类树脂组合物，其特征在于，相对于(A)成分的水性聚氨酯类树脂分散体100质量份，配合0.3~3.5质量份琥珀酸酯类磺酸盐。

[5]如[1]~[4]任一项所述的二液型水性聚氨酯类树脂组合物，其特征在于，(a)二异氰酸酯化合物是脂肪族二异氰酸酯化合物，(b)具有活性氢基团的脂肪酸是二羟甲基脂肪酸，(c)多元醇化合物是数均分子量为800~6000的聚酯二醇或聚碳酸酯二醇或聚醚二醇，多官能团多异氰酸酯化合物是HDI三聚体型多异氰酸酯或HDI脲基甲酸酯型多异氰酸酯，链增长反应是利用水或胺进行的。

[6]如[1]~[5]任一项所述的二液型水性聚氨酯类树脂组合物，其特征在于，(B)成分通过高沸点溶剂来稀释，在被覆剂的形态下使水性树脂组合物常温固化。

[7]一种二液型水性聚氨酯类树脂涂料组合物，其特征在于，[1]~[6]任一项所述的二液型水性聚氨酯类树脂组合物含有涂料用添加剂。

[8]如[7]所述的水性聚氨酯类树脂涂料组合物，其特征在于，涂料组合物是(A)成分的水性聚氨酯类树脂以及(B)成分的作为固化剂的多官能团多异氰酸酯化合物的二组分成套材料，当作为涂料使用时将二组分混合。

[9]如[1]或[3]所述的二液型水性聚氨酯类树脂组合物的制造方法，其特征在于，使(A)成分与作为(B)成分的能够分散于(A)成分中的多官能团多异氰酸酯化合物成为成套组合物，其中所述(A)成分是使(a)二异氰酸酯化合物、(b)具

有活性氢基团的脂肪酸以及(c)多元醇化合物反应,形成聚氨酯预聚物,配合多官能团多异氰酸酯化合物和琥珀酸酯类磺酸盐,利用中和剂进行中和处理后进行链增长反应,形成水性聚氨酯类树脂来作为(A)成分。

发明效果

[0016]本发明是水系聚氨酯类树脂组合物,其基本上不使用有机溶剂,因此环境保护、作业安全性等没有问题,经济成本也得到改善,被覆涂膜的光泽性提高,另外,由于在主剂和其他成分中都配合多官能团多异氰酸酯化合物,因此,能够进一步提高被覆涂膜的硬度,另一方面,也没有损坏树脂组合物的贮藏稳定性。

另外,水系聚氨酯类树脂组合物是二液型的,因此,可以在使用现场进行涂布施工时混合,从而能够将贮藏稳定确保到施工,不使用混合搅拌机而利用人工搅拌混合就能够容易地将其他成分的高沸点溶剂分散多官能团多异氰酸酯均匀地分散混合于主剂中,由于是常温固化型,因此在现场施工时无需加热装置。

具体实施方式

[0017]作为解决本发明课题的方案,上文已经按照本发明的基本构成进行了描述,以下详细地说明前述的本发明组的实施方式。

[0018]1.水性聚氨酯树脂组合物的原材料

(1) 二异氰酸酯化合物

使用有机二异氰酸酯化合物作为本发明使用的二异氰酸酯成分,其中,作为聚氨酯树脂原材料可以使用普通的物质,没有特别规定。另外,为了避免涂覆被膜由于紫外线引起的黄变,

脂肪族或脂环族二异氰酸酯比芳香族二异氰酸酯更优选。

[0019]具体地可列举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、2,4,4-三甲基六亚甲基-1,6-二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯，还可以列举异佛尔酮二异氰酸酯、环己基二异氰酸酯、氢化亚二甲苯基二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化三甲基亚二甲苯基二异氰酸酯等脂环族二异氰酸酯。这些二异氰酸酯可以单独使用1种或者2种以上混合使用。作为芳香族二异氰酸酯，可以列举2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、二甲苯-1,4-二异氰酸酯、二甲苯-1,3-二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基醚二异氰酸酯、2,2'-二苯基丙烷-4,4'-二异氰酸酯、间亚苯基二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、亚萘基-1,4-二异氰酸酯等。

此外，还可以使用以通过六亚甲基二异氰酸酯和碳原子数1~6的一元醇制得的脲基甲酸酯改性多异氰酸酯为代表的这些加合物改性体、碳二亚胺改性体、脲基甲酸酯改性体、缩二脲改性体、脲二酮（Uretdione）改性体、脲酮亚胺改性体、异氰脲酸酯改性体等。

[0020] (2) 具有活性氢基团的脂肪酸

该脂肪酸具有活性氢基团，例如两末端的活性氢基团与异氰酸酯基反应而嵌入预聚物的主链，游离的羧基是亲水性的，因而起到提高预聚物水分散性的作用。

作为具有活性氢基团的脂肪酸化合物，可以列举具有两个末端羟基的二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸作为代表例，其他还可以列举多胺和酸酐的反应物，以二羟甲基丙酸、二羟甲基丁

酸等为引发剂的内酯加成物等。

作为该脂肪酸，优选二羧甲基丙酸和二羧甲基丁酸。

[0021] (3) 多元醇化合物

本发明的多元醇化合物是二醇化合物和三醇化合物等，作为本发明使用的多元醇成分，主要使用聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇或者聚醚多元醇等，其中可以使用作为聚氨酯树脂的原材料的普通物质，没有特别的规定。

优选数均分子量为800~6000的物质，代表性地列举聚丙烯乙二醇(PPG)、聚四亚甲基醚二醇(PTMG)等。再者，数均分子量的测定是通过作为普通方法的以聚苯乙烯作为标准的GPC法进行的。

[0022]更具体地讲，作为聚酯多元醇，可以使用邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二羧酸、琥珀酸、酒石酸、丙二酸、乙二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、壬二酸、1,4-环己基二羧酸、 α -氢化己二烯二酸(Hydromuconic Acid)、 β -氢化己二烯二酸、 α,β -二乙基琥珀酸、马来酸、富马酸、其他二元酸等1种或2种以上与乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、3,3-二羧甲基庚烷、二乙二醇、二丙二醇、新戊二醇、环己烷-1,4-二醇、环己烷-1,4-二甲醇、双酚A的环氧乙烷、环氧丙烷等加成物、双(β -羟乙基)苯、苯二甲醇、其它二醇或甘油、三羧甲基丙烷、季戊四醇等多元醇类的缩聚反应得到的聚酯多元醇。

[0023]此外，还可以列举 ϵ -己内酯、烷基取代 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯、烷基取代 δ -戊内酯等环状酯(内酯)等单体的开环聚合得到的内酯类的聚酯多元醇，还可以使用将低分子多元醇的

一部分变成六亚甲基二胺、异佛尔酮二胺、单乙醇胺等低分子胺类、低分子氨基醇的聚酯酰胺多元醇等。

[0024]作为聚醚多元醇，可以使用以如0022段所述的二醇类、多元醇类或者它们与乙二胺、丙二胺、甲苯二胺、间苯二胺、二苯基甲烷二胺、苯二甲胺等胺类那样具有2个以上，优选2~3个活性氢基团的化合物作为引发剂，加成聚合1种或2种以上环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷等烯化氧类、甲基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚等烷基或芳基缩水甘油醚类、四氢呋喃等环状醚类单体等得到的聚醚多元醇。

[0025]作为聚碳酸酯多元醇，可以使用通过如0022段所述低分子二醇类、低分子三醇与碳酸乙二酯(Ethylene carbonate)、碳酸二乙酯、碳酸二苯酯等的反应而得到的聚碳酸酯多元醇。另外，还可以适当地使用通过聚碳酸酯多元醇和聚酯多元醇的酯交换生成的多元醇。

[0026]其他还可以使用由聚醚多元醇和二羧酸类制得的共聚多元醇以及由聚酯、聚碳酸酯和环氧化物、环状醚的反应得到的聚醚酯多元醇，还可以使用具有2个以上羟基的、聚丁二烯、氢化聚丁二烯、聚异戊二烯、氢化聚异戊二烯等的聚烯烃多元醇。

[0027] (4) 琥珀酸酯类磺酸盐

琥珀酸酯类磺酸盐是本发明的主要成分，通过与后述的各实施例和各比较例的对比证实：能够大幅地提高水性聚氨酯类树脂组合物的被覆涂膜的光泽。

作为琥珀酸酯类磺酸盐，具体地讲，可以适当地使用二烷基琥珀酸酯磺酸钠盐。

通过该添加剂，高沸点溶剂分散多官能多异氰酸酯化合物相对主剂成分的分散性提高，该化合物的粒径也变小，被覆涂膜的光泽增加。

[0028]相对(A)成分的水性聚氨酯类树脂分散体100质量份,配合0.3~3.5质量份琥珀酸酯类磺酸盐,优选配合0.5~3.0质量份。如果低于0.3质量份,光泽提高的效果就会过低,如果超过3.5质量份,光泽提高的效果不会增加,而涂膜的耐水性、耐碱性等其他物性会降低。这些事实通过后述的各实施例与各比较例的对比得到证实。

另外,后述的表1、2的添加剂是70%添加剂、15%丙二醇和15%水的混合物,表中的添加剂的配合量的数字实效占7成($\times 0.7$)。

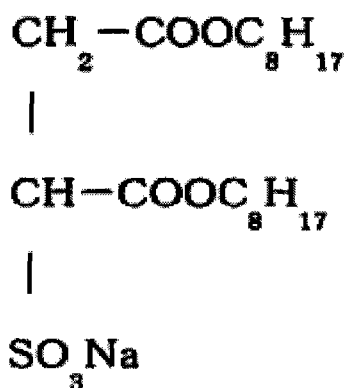
[0029]如果不是琥珀酸酯类磺酸盐的磺酸盐,而是后述的各比较例中的烷氧基PEG磺酸钠盐、聚氧化乙烯多环苯基醚磺酸钠盐,由表2可知,几乎不能获得被覆涂膜的光泽提高的效果。

本发明的添加剂不是特殊、昂贵的原料,二烷基琥珀酸酯磺酸钠盐是作为乳化剂销售的普通原材料,比较便宜而容易获得。其中,烷基的碳原子数为6~30,合适为8~24(市售品等)。

二烷基琥珀酸酯磺酸钠盐例如商品名为Newcol 291-PG,由日本乳化剂株式会社销售,它是由70%二烷基琥珀酸酯磺酸钠盐(烷基的碳原子数为8~24的混合物)、15%丙二醇和15%水组成的混合物。

[0030]作为二烷基琥珀酸酯磺酸钠盐的代表例的二辛基琥珀酸酯磺酸钠盐的化学式是 $H_{17}C_8OOC - CH(SO_3Na)CH_2 - COOC_8H_{17}$,结构式是:

[化学式1]



[0031] (5) 高沸点溶剂

本发明的高沸点溶剂是为了降低二液型的其他成分固化剂的多官能团多异氰酸酯配合成分的粘度，并提高被覆涂膜的成膜性而使用的，由于高沸点溶剂，降低了在二液型其他成分的多官能团多异氰酸酯配合成分添加混合至主剂成分中时的分散混合性。通过添加琥珀酸酯类磺酸盐添加剂，阻止了该分散混合性的下降，相反提高了分散混合性，形成本发明的主要特征和作用。

高沸点溶剂优选为具有高于甲苯（沸点：常压110℃）的沸点的有机溶剂，NMP（N-甲基吡咯烷酮）、聚乙二醇类溶剂是合适的。作为聚乙二醇类溶剂的代表例，可以列举PMA（丙二醇单甲基乙酸酯）。

[0032] (6) 链增长剂

二胺或多胺化合物用作预聚物的链增长剂，与二醇化合物作为链增长剂相比，更容易发生高交联，因此，耐水性、耐溶剂性和耐污染性等物性优异，也可以把水作为链增长剂。

作为与二异氰酸酯化合物反应的反应主剂，如果使用二胺或三胺化合物替代二醇，由于这些胺化合物的高反应性，因此不能形成预聚物，因而，将这些胺化合物用作预聚物的链增长剂。

对于这些胺化合物的具体例子，二胺可以列举乙二胺（EDA）、异佛尔酮二胺（IPDA）等，多胺可以列举以 $H_2N-(C_2H_4NH)_n-C_2H_4NH_2$ （ $n = 1 \sim 8$ ）表示的二亚乙基三胺（DETA）、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺等。

[0033] (7) 固化催化剂

根据需要使用作为尿烷反应的固化催化剂（聚合催化剂）的树脂化催化剂（尿烷化催化剂），可以使用二月桂酸二丁基锡、环烷酸锌那样的金属类催化剂或三乙二胺、N-甲基吗啉那样的胺类催化剂等普通固化催化剂，能够增加反应速度，降低反应温度。

[0034] (8) 固化剂

作为使聚氨酯树脂固化的固化剂，本发明可以使用多官能团多异氰酸酯化合物作为主剂成分中的固化剂以及二液体系（二液型的组合物）的一液。由于在两种组分中使用，因此，涂膜的交联性更高，物性提高。

具体地可以列举有机二异氰酸酯类的尿烷改性体、脲改性体、脲基甲酸酯改性体、缩二脲改性体、脲二酮改性体、异氰脲酸酯改性体等。对于源自六亚甲基二异氰酸酯（HDI）的异氰脲酸酯改性体类型的固化剂来说，优选固化剂的NCO/主剂的NH的摩尔比为2.5~4.5的物质。

更具体地讲，多官能团多异氰酸酯化合物是HDI三聚体型多异氰酸酯或HDI脲基甲酸酯型多异氰酸酯，使用源自六亚甲基二异氰酸酯（HDI）、异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）的1分子中的NCO基为3个以上的三聚体、加合体。

[0035] (9) 其他助剂

在本发明中，除了0032段所述的多胺化合物以外，根据需要，还可以使用通常加聚反应中的链增长剂。

作为链增长剂,还可以使用具有2个以上活性氢基团的普通低分子化合物,可以具体地使用乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、二乙醇胺、三乙醇胺以及HDI异氰脲酸酯改性体、二异氰酸酯的脲基甲酸酯改性体等。

[0036]此外,为了提高物性,以及增加各种物性,作为各种添加剂,尤其是涂料用添加剂,还可以使用阻燃剂、增塑剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、染料、颜料、填充剂、内部脱模剂、补强材料、消光剂、导电性赋予剂、带电控制剂、抗静电剂、润滑剂以及其他加工助剂。

[0037]2、水性聚氨酯类树脂组合物

(1) 主剂和固化剂

本发明的水性聚氨酯树脂组合物是基本由主剂的(A)成分和固化剂成分(多官能多异氰酸酯化合物)的(B)成分构成的二液型,还可以在主剂中配合固化剂,进一步形成高交联。

主剂的(A)成分,是在使(a)二异氰酸酯化合物与(b)具有活性氢基团的脂肪酸以及(c)多元醇化合物反应生成的预聚物中配合多官能团多异氰酸酯化合物和琥珀酸酯类磺酸盐,在中和处理后进行链增长反应生成的水性聚氨酯类树脂。

另外,作为水性聚氨酯类树脂,根据用途,还可以使用并用丙烯酸类树脂、烯炔类树脂那样的其他任意的树脂成分并混合得到的物质。

作为(B)成分,是能分散于(A)成分中的含有固化剂的、高沸点溶剂分散体。固化剂的(B)成分,是能够分散于(A)成分中的、以前述HDI三聚体为代表的多官能团多异氰酸酯化合物。另外,琥珀酸酯类磺酸盐还可以配合于(B)成分中。此情况下贮藏稳定性稍稍降低。

组成比例优选为:大致相对于100质量份(A)成分,配合

20质量份左右(B)成分,使得在该20质量份内的16质量份左右是固化剂,4质量份左右是高沸点溶剂,但没有特别限制。

[0038] (2) 作为组合物的形态

本发明的水性聚氨酯类树脂组合物是如上所述由作为主剂的(A)成分和(B)成分的固化剂构成的二液体系,作为使用的形态是二液型涂料组合物等二组分成套材料,用作涂料等时,将二组分混合,利用固化剂的多官能团NCO化合物进行三维固化。

水系聚氨酯类树脂组合物是二液型的,因此可以在使用现场进行涂布施工时混合,从而能够将贮藏稳定确保到施工,不使用混合搅拌机而利用人工搅拌混合就能够容易地将作为其他成分的高沸点溶剂分散多官能团多异氰酸酯均匀地分散混合于主剂中,由于是常温固化型,因此在现场施工时无需加热装置。

一般来说,涂料用组合物的意思并不唯一,在本发明中,不是预先混合全部成分得到的组合物,而是制成二组分成套材料的组合物。

[0039] 3. 水性聚氨酯类树脂组合物的制造方法

本发明的水性聚氨酯类树脂组合物的制造是通过以下步骤进行的:为了形成(A)成分,使形成聚氨酯预聚物主链的(a)二异氰酸酯化合物、用于赋予水分散性成分的(b)具有活性氢基团的脂肪酸、以及形成聚氨酯预聚物主链的(c)多元醇化合物反应,生成末端异氰酸酯预聚物,接着,配合作为固化剂的多官能团多异氰酸酯化合物和用于提高涂膜光泽性的琥珀酸酯类磺酸盐,然后利用叔胺等中和剂对脂肪酸的羧基进行中和处理,使之分散于具有多胺等链增长剂的水溶液中而成为水性,在中和处理后进行链增长反应,形成水性聚氨酯类树脂,最后与能够分散于(A)成分中的(B)成分、即作为分散于高沸点

溶剂的固化剂的HDI三聚体那样的多官能团多异氰酸酯化合物一起形成成套组合物。

另外，当在(B)成分中配合琥珀酸酯类磺酸盐时，在上述聚氨酯化反应中不添加配合，而在(B)成分中配合。

[0040]4.水性聚氨酯类树脂组合物的用途

作为本发明的水性聚氨酯类树脂组合物的用途，可以用作被覆剂，尤其适合用作涂料。

作为涂饰用基材，木材是合适的，也可以使用金属、塑料材料或无机材料等。尤其适合用于床材等木制品，光泽性、硬度和耐磨性优异，与以前的丙烯酸类涂料相比，尿烷类的弹性性能良好，如果使用聚碳酸酯类多元醇作为多元醇成分，耐光性也提高。

实施例

[0041]下面利用实施例与比较例进行对比，更详细、具体地展现本发明，使本发明的构成更清晰，证实本发明构成的各技术特征的合理性、重要性和对于现有技术的显著特点。

[0042][主剂3的合成：水性聚氨酯乳液的制造]

在安装有搅拌机、温度计、氮气密封管和冷凝器的容量1000ml的反应器内加入348.4g多元醇2(注*)、25.8g2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)、118g二丙二醇二甲醚(DMDPG)，在90℃下加热溶解10分钟。冷却至60℃后，加入256.6g氢化二苯基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、0.04g二月桂酸二辛基锡(DOTDL)，在80℃下反应2小时，制得含羧基异氰酸酯基末端预聚物溶液。该预聚物溶液的异氰酸酯含量为3.07%，预聚物中的羧酸导入量为0.75mmol/g。

接着，加入39.4gHDI类三聚体、11.8g二烷基琥珀酸酯磺酸钠(R=8~24)，均匀地混合，然后加入38.1g三乙胺(TEA)，

中和羧基后，一边搅拌一边加入875g水，进行乳化，在30℃下利用水进行12小时的链增长反应。在反应中，确认产生了二氧化碳气体。

在利用FT-IR确认异氰酸酯基不存在时，结束反应，制得主剂3的水系聚氨酯树脂分散体。主剂3的固体成分为35%。

[0043]另外，(*)是指由1,6-己二醇和碳酸二乙酯制得的数均分子量为2000的聚碳酸酯多元醇。该主剂3相当于表1中实施例3的水系聚氨酯树脂分散体的B。

与上述主剂3的合成同样地合成表1的实施例1和实施例4的主剂1和主剂4(相当于表1的水系聚氨酯树脂分散体的A以及C)。主剂1使用由1,6-己二醇和碳酸二乙酯制得的数均分子量为1000的聚碳酸酯多元醇，主剂4使用与主剂3相同的聚碳酸酯多元醇。

[0044][实施例3: 水性聚氨酯类树脂组合物的制造]

相对于101.5质量份上述主剂3，混合15质量份固化剂3(表1中的多异氰酸酯B(HDI脬基甲酸酯型多异氰酸酯 商品名: アクアネ-ト130))以及5质量份作为减粘剂的高沸点溶剂C(丙二醇单甲基乙酸酯(PMA))，向所得混合物添加20质量份水，在500ml烧杯中利用玻璃棒进行搅拌。

评价混合性，在柳安木胶合板上进行2涂层涂刷，在常温下放置7天，制成评价试样，进行评价试验。在表1中显示评价结果等。

与实施例3同样地在表1条件下进行实施例1、2、4~7。这些评价结果也显示于表1。

另外，与实施例3同样地在表2和表3条件下进行比较例1~13。这些评价结果也显示于表2和表3。

[0045][涂膜性能的测定方法]

(i) 光泽 (60°)

使用三角度内藏有光泽计的反射雾度测定器 (BYK - Gardner公司制造), 测定涂膜表面在入射角60度、反射角60度下的反射率。

(ii) 铅笔硬度

根据JIS K5400的铅笔划痕值试验的人工划法进行测定。

(iii) 耐水性

在涂膜表面滴加一滴自来水, 在室温下进行干燥后, 评价涂膜表面的外观。

(iv) 耐碱性

在涂膜表面滴加一滴5%的碳酸钠水溶液, 在室温下进行干燥后, 评价涂膜表面的外观。

(v) 耐醇性

在涂膜表面滴加一滴50%的乙醇液, 在室温下进行干燥后, 评价涂膜表面的外观。

另外, (iii) ~ (v) 的各测定结果的评价基准如下。

◎: 没有变化 ○: 有变化, 但干燥后消失 △: 有变化, 干燥后仍有痕迹残留 ×: 涂膜溶解

[0046][表 1-1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
[主剂]							
水系 PU 树脂分散体 A	100	100			100	100	100
B			100				
C				100			
(内部交联剂)							
A: HDI 类三聚体	7	7		8	5	5	5
B: 改性 HDI			5				
不挥发成分 (%)	35	35	35	35	35	35	35
(阴离子性添加剂 (*))							
Newcol-291PG	1	2	1.5	0.5		2	1.5
[固化剂]							
多异氰酸酯 A		20			20	10	10
B	20		15	15			
(高沸点溶剂)							
DEDG	5			5	5		
DMDPG		5					
PMA			5			5	
NMP							5
(阴离子性添加剂)							
Newcol-291PG					1		

[表 1-2]

贮藏稳定性	○	○	○	○	△	○	○
混合性 (人工混合)	○	○	○	○	○	○	○
[涂膜性能]							
光泽 (60°)	72.3	70.5	77.5	75.0	60.5	65.5	60.0
铅笔硬度	F-H	H	F-H	F-H	H	H	H
耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐碱性	◎	◎	◎	○	◎	○	○
耐醇性	◎	◎	◎	○	◎	○	○

[0047]另外, 表中的标记符号代表如下内容。

改性 HDI: MPEG 改性 HDI 类三聚体, (*) : 70% 阴离子性添

加剂和15%丙二醇和15%水的混合物, Newcol-291PG:二烷基琥珀酸酯磺酸钠 (R = 8 ~ 24 日本乳化剂(株)制造), Newcol-1305SN:烷氧基PEG磺酸钠(日本乳化剂(株)制造), Newcol-707SF:聚氧化乙烯多环苯基醚磺酸钠(日本乳化剂(株)制造), 多异氰酸酯A: HDI类三聚体型多异氰酸酯(商品名 アクアネ-ト100), 多异氰酸酯B: HDI类脲基甲酸酯型多异氰酸酯(商品名 アクアネ-ト130), DEDG: 二乙二醇二乙醚, DMDPG: 二丙二醇二甲醚, PMA: 丙二醇单甲基乙酸酯, NMP: N-甲基吡咯烷酮

[0048][表2-1]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9
[主剂]									
水系PU树脂分散体A	100	100			100		100	100	100
B			100			100			
C				100					
(内部交联剂)									
A: HDI类三聚体	7	7		8	7	5	8	8	8
B: 改性HDI			5						
不挥发成分(%)	35	35	35	35	35	35	35	35	35
(阴离子性添加剂)									
Newcol-291PG	0.2	5							
Newcol-1305SN							1		
Newcol-707SF								1	
[固化剂]									
多异氰酸酯 A					20	20			20
B	20	20					20	20	
(高沸点溶剂)									
DEDG	5				5				
DMDPG		5							
PMA							5		
NMP								5	5
阴离子性添加剂									
Newcol-291PG					2				

[表2-2]

贮藏稳定性	○	○	-	-	×	○	○	○	○
混合性(人工混合)	○	○	-	-	-	×	○	○	○
[涂膜性能]									
光泽(60°)	30.0	78.0	77.0	76.0	-	65.0	38.0	35.5	25.5
铅笔硬度	F	HB-F	H	F-H	-	F	F	F	F
耐水性	◎	△	△	×	-	○	◎	◎	◎
耐碱性	○	△	△	×	-	△	○	○	○
耐醇性	○	△	△	×	-	△	○	○	△

[0049][表3-1]

	比较例 10	比较例 11	比较例 12	比较例 13
[主剂]				
水系PU树脂分散体 A	100	100	100	100
B				
C				
(内部交联剂)				
A: HDI 类三聚体	8	8	8	8
B: 改性 HDI				
不挥发成分 (%)	35	35	35	35
(阴离子性添加剂)				
Newcol-293*1	1			
Newcol-220L*2		1		
(非离子性添加剂)				
Newcol-170*3			1	
Newcol-20F*4				1
[固化剂]				
多异氰酸酯 A				
B	20	20	20	20
(高沸点溶剂)				
DEDG				
DMDPG	5	5	5	5
PMA				
NMP				
(阴离子性添加剂)				
Newcol-291PG				

[表3-2]

贮藏稳定性	○	○	○	○
混合性(人工混合)	○	○	○	×
[涂膜性能]				
光泽(60°)	10.4	15.5	5.4	36.0
铅笔硬度	F	F	F	HB-F
耐水性	○	◎	◎	◎
耐碱性	△	◎	◎	◎
耐醇性	△	○	○	○

[0050]另外,在表1中,

*1: 单烷基琥珀酸酯类磺酸钠 有效成分40%

*2: 十二烷基苯磺酸钠 有效成分65%

*3: 聚氧化乙烯油酸酯 有效成分99%

*4: 聚氧化乙烯失水山梨醇月桂酸酯 有效成分99%

[0051][实施例和比较例的结果研究]

通过对比以上各实施例和各比较例,明确以下方面内容。在本发明中,全部满足本发明的构成技术特征,在二液型水性聚氨酯类树脂组合物中,使用主剂成分的内部交联剂和其他成分的外部交联剂而使交联度变高,因此,作为涂膜性能的根据铅笔硬度的涂膜硬度良好,耐水性、耐碱性以及耐醇性等都很优异。利用高沸点溶剂稀释外部交联剂,因此,混合性(人工混合)自然优异,另一方面,由于进行高沸点溶剂稀释,还使用二烷基琥珀酸酯磺酸钠盐作为阴离子性添加剂,因此,作为涂膜性能的光泽大幅提高。

另外,在实施例5中,没有主剂,在其他成分方面,配合阴

离子性添加剂，因此，与其他实施例相比，贮藏稳定性稍稍降低，对于全体实施例，各涂膜性能都很优秀，而且贮藏稳定性也不降低。

[0052]在各比较例中，没有完全满足本发明的构成技术特征，因此与各实施例相比，涂料性能、涂膜性能都变差。

在比较例1中，使用内部和外部交联剂，因此涂膜硬度等性能良好，但是，阴离子性添加剂的配合量不够，因此，涂膜的光泽没有提高。在比较例2中，阴离子性添加剂的配合量过量，因此涂膜的光泽提高，但是，由于添加剂的过量，导致耐水性、耐碱性和耐醇性降低。在比较例3、4中，不使用外部交联剂，自然涂膜的光泽不会降低，但是，耐水性、耐碱性和耐醇性之类的涂膜性能变差。在比较例5中，在其他成分方面，添加阴离子性添加剂，配合量也稍多，因此，二液型的固化剂的贮藏稳定性受到损坏。在比较例6中，不使用高沸点溶剂，自然光泽性良好，但是，混合性变差。在比较例7、8中，使用内部和外部交联剂，涂膜硬度等性能良好，但是，作为阴离子性添加剂，不使用琥珀酸酯磺酸盐而使用其他添加剂，因此作为涂膜性能的光泽没有提高。在比较例9中，使用内部和外部交联剂，因此涂膜硬度等性能没有变差，但是，由于没有使用阴离子性添加剂，因此涂膜的光泽变得非常差。

[0053]在比较例10中，使用内部和外部交联剂，因此作为涂膜硬度的性能良好，但是，作为阴离子性添加剂的琥珀酸酯磺酸盐的有效成分量少，因此涂膜性能的光泽非常低，涂膜的耐化学药品性也低。在比较例11中，使用内部和外部交联剂，因此涂膜性能良好，但是，作为阴离子性添加剂，不使用琥珀酸酯磺酸盐而使用其他添加剂，因此作为涂膜性能的光泽非常低。在比较例12中，使用内部和外部交联剂，涂膜性能良好，但是，

作为阴离子性添加剂，不使用琥珀酸酯磺酸盐而使用非离子性添加剂，因此，作为涂膜性能的光泽非常低。在比较例13中，使用内部和外部交联剂，涂膜性能良好，但是，作为阴离子性添加剂，不使用琥珀酸酯磺酸盐而使用非离子性添加剂，因此，混合性差，作为涂膜性能的光泽低。

[0054]通过以上数据结果及其对比进行研究，可以证实本发明的构成技术特征的合理性和有效性，可以认为本发明与现有技术相比，具有显著的优点。

产业上的可利用性

[0055]本发明是水系聚氨酯类树脂组合物，基本上不使用有机溶剂，因此环境保护、作业安全性等没有问题，经济成本也得到改善，被覆涂膜的光泽性提高，另外，能够进一步提高被覆涂膜的硬度，另一方面，也没有损坏树脂组合物的贮藏稳定性。

进一步，水系聚氨酯类树脂组合物是二液型的，因此，可以在使用现场进行涂布施工时混合，从而能够将贮藏稳定保确保到施工，不使用混合搅拌机而利用人工搅拌混合就能够容易地将其他成分的高沸点溶剂分散多官能团多异氰酸酯均匀地分散混合于主剂中，由于是常温固化型，因此在现场施工时无需加热装置。

因此，本发明的水系聚氨酯类树脂组合物特别能够在工业上用作各种技术领域内的被覆材料，尤其是现场施工的涂料材料。