

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02825864.9

[51] Int. Cl.

C09D 175/04 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1307272C

[22] 申请日 2002.12.4 [21] 申请号 02825864.9

[30] 优先权

[32] 2001.12.21 [33] GB [31] 0130651.3

[86] 国际申请 PCT/EP2002/013757 2002.12.4

[87] 国际公布 WO2003/054093 英 2003.7.3

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.21

[73] 专利权人 帝国化学工业公司

地址 英国英格兰伦敦

[72] 发明人 N·威廉斯

[56] 参考文献

US4198330A 1980.4.15

JP08012642A 1996.1.16

US5827931A 1998.10.27

EP0647662A 1995.4.12

审查员 张 丽

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 李连涛 段晓玲

权利要求书 3 页 说明书 29 页

[54] 发明名称

包含聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混聚合物分散体的含水涂料组合物

[57] 摘要

一种包含聚合物粘结剂的含水涂料组合物, 该聚合物粘结剂包括被分散在含水介质中的聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混聚合物的粒子, 该粒子包含 i) 聚氨酯聚合物, 优选 0.1-75wt%, ii) 烯属不饱和可加成共聚单体, 优选 25-99.9wt%, 的共聚物, 其特征在于聚氨酯聚合物包括如下物质的反应产物:

a) 多异氰酸酯, b) 包含至少两个与多异氰酸酯的异氰酸酯部分反应的部分的化合物, c) 包含至少一个分散性部分和至少一个与多异氰酸酯的异氰酸酯部分反应的部分的化合物, d) 扩链剂化合物, e) 尿烷二醇, 它是环状碳酸酯与包含氨基和选自氨基和羟基的其它基团的化合物的反应产物, 该尿烷二醇至多构成聚氨酯聚合物的 80wt%。本发明的涂料具有改进的耐磨性, 耐水性和耐染色性。本发明还

提供一种用于制备分散体的含水分散体和尿烷预聚物。

1. 一种包含聚合物粘结剂的含水涂料组合物, 该聚合物粘结剂包含分散在含水介质中的聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混聚合物的粒子, 该粒子包含

i) 聚氨酯聚合物

ii) 烯属不饱和的可加成共聚的单体的共聚物

其特征在于所述聚氨酯聚合物是如下物质的反应产物:

a) 多异氰酸酯

b) 包含至少两个与多异氰酸酯的异氰酸酯基团反应的基团的化合物

c) 包含至少一个选自可电离的基团和不可电离的基团的分散性基团和至少一个与多异氰酸酯的异氰酸酯基团反应的基团的化合物

d) 扩链剂化合物

e) 尿烷二醇, 它是环状碳酸酯与包含氨基和选自氨基和羟基的其它基团的化合物的反应产物, 该尿烷二醇至多构成聚氨酯聚合物的80wt%.

2. 根据权利要求1的涂料组合物, 其特征在于所述分散性基团是羟基.

3. 根据权利要求1的涂料组合物, 其特征在于所述分散性基团是羧基.

4. 根据权利要求1-3中任意一项的涂料组合物, 其特征在于所述聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混聚合物包含0.1-75wt%聚氨酯聚合物和25-99.9wt%烯属不饱和的可共聚的单体的共聚物.

5. 根据权利要求1-3中任意一项的涂料组合物, 其特征在于所述涂料组合物是漆涂料.

6. 根据权利要求1-3中任意一项的涂料组合物, 其特征在于所述的包含氨基和选自氨基和羟基的其它基团的化合物包括二元胺、链烷醇胺和胺封端的聚酰胺.

7. 根据权利要求1-3中任意一项的涂料组合物, 其特征在于所述的包含氨基和选自氨基和羟基的其它基团的化合物包括乙二胺、1,4-丁二胺、1,6-己二胺、乙醇胺和丙醇胺.

8. 根据权利要求1-3中任意一项的涂料组合物, 其特征在于所述

的环状碳酸酯选自碳酸甘油酯、碳酸亚乙基酯、碳酸亚丙基酯和碳酸亚丁基酯。

9. 根据权利要求 1-3 中任意一项的涂料组合物, 其特征在于所述的多异氰酸酯选自 1,6-己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯和亚甲基双(苯基异氰酸酯)。

10. 根据权利要求 1-3 中任意一项的涂料组合物, 其特征在于所述的含有至少两个与多异氰酸酯的异氰酸酯基团反应的基团的化合物是多元醇。

11. 根据权利要求 10 的涂料组合物, 其特征在于所述多元醇是分子量为 300-10,000 道尔顿的聚酯多元醇或聚醚多元醇。

12. 根据权利要求 1-3 中任意一项的涂料组合物, 其特征在于所述的包含至少一个选自可电离的基团和不可电离的基团的分散性基团和至少一个与多异氰酸酯的异氰酸酯基团反应的其它基团的化合物是二羟基链烷酸。

13. 根据权利要求 1-3 中任意一项的涂料组合物, 其特征在于所述的烯属不饱和的可加成共聚的单体包括丙烯酸和甲基丙烯酸的烷基酯。

14. 根据权利要求 1-3 中任意一项的涂料组合物, 其特征在于它还包含选自如下的成分: 流变改性剂、蜡、交联剂、分散剂、流动助剂、防沫剂、增粘剂、增塑剂、杀虫剂、颜料和填料。

15. 一种包含被分散在含水介质中的聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混粒子的含水分散体, 该粒子包含

i) 聚氨酯聚合物

ii) 烯属不饱和的可加成共聚的单体的共聚物

其特征在于所述聚氨酯聚合物是如下物质的反应产物:

a) 多异氰酸酯

b) 包含至少两个与多异氰酸酯的异氰酸酯基团反应的基团的化合物

c) 包含至少一个选自可电离的基团和不可电离的基团的分散性基团和至少一个与多异氰酸酯的异氰酸酯基团反应的基团的化合物

d) 扩链剂化合物

e) 尿烷二醇，它是环状碳酸酯与包含氨基和选自氨基和羟基的其它基团的化合物的反应产物，该尿烷二醇至多构成聚氨酯聚合物的80wt%。

16. 一种制备权利要求 15 的分散体的方法，包括

(a) 在溶剂中形成异氰酸酯官能化的尿烷预聚物，该预聚物也包含选自可电离的基团和不可电离的基团的分散性基团

(b) 在烯属不饱和单体中稀释该尿烷预聚物并且采用碱中和，

(c) 将预聚物在单体中的溶液乳化以形成分散在水中的直径小于1000nm 的液滴的乳液

(d) 使异氰酸酯官能化的尿烷预聚物扩链以生产更高分子量的尿烷聚合物，和

(e) 通过自由基聚合反应使烯属不饱和单体共聚。

17. 一种尿烷预聚物，其特征在于它是如下物质的反应产物：

a) 多异氰酸酯

b) 包含至少两个与多异氰酸酯的异氰酸酯基团反应的基团的化合物

c) 包含至少一个酸基团和至少一个与多异氰酸酯的异氰酸酯基团反应的基团的化合物

d) 尿烷二醇，它是环状碳酸酯与包含氨基和选自氨基和羟基的其它基团的化合物的反应产物，该尿烷二醇至多构成尿烷预聚物的80wt%。

包含聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混聚合物分散体的含水涂料组合物

本发明涉及包含聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混聚合物分散体的含水涂料组合物，特别是漆涂料，该漆涂料包括大漆、清漆、乳胶漆、木材染色剂、粘合剂和油墨。本发明也涉及用于这样组合物的聚氨酯-聚丙烯酸酯类聚合物粒子的含水分散体和涉及尿烷预聚物。

漆涂料组合物是表面保护性和/或装饰性涂料，该涂料当被涂敷到基材上并使之干燥和/或固化时，形成保护和/或装饰性基材的连续膜。基材类型在较宽的范围内变化，包括金属、木材、塑料和石膏。在一些应用中需要漆料交联或固化以提供必需的保护性能。工业漆涂料组合物(如用于涂敷金属容器或机动车辆的那些)通常是可交联的，因为这使得干燥膜的最终性能能够快速显现。

漆涂料组合物通常用于涂敷在建筑物的内部和外部表面，其中这些表面通常在比如说 5-40℃ 的环境温度下涂敷。这样的组合物通常称为“建筑”涂料组合物。典型地，建筑涂料由刷子、辊、垫或喷涂涂敷并且是“空气干燥的”。空气干燥的意思是涂料具有足够的流动性以流出到所施涂的表面上，以产生平滑、均匀和连续的膜并且通过失去载体液体而转化成干燥的固体涂层，该载体液体在含水涂料组合物的情况下通常是水或在溶剂性涂料组合物中是有机溶剂。

由于它们含有非常少的有机溶剂或完全不存在有机溶剂并且因此在使用中释放出较少或不释放出令人不愉快的气味，建筑油漆的用户优先使用含水漆。

通常将建筑漆涂敷到在正常使用中受到磨损和暴露于一些物质的表面上，该物质如果不在例如泼洒(spillage)之后立即除去可永久污染干燥的、固体的涂层。例如，涂敷到地板上的清漆不断地受到磨损，而颜料着色的漆涂层和涂敷到表面如墙壁和窗台上的真正清漆偶尔会在它们之上有茶叶或咖啡的泼洒物。在这样的情况下，重要的是漆涂层不被永久污染、损害或降解。

透明或未颜料着色的漆涂料，如清漆，典型地包括有机聚合物粘结剂和各种油漆添加剂如增稠剂和流动助剂。装饰性、着色的涂料可另外包含颜料和填料。这样的颜料和填料可以是有机或无机的和用

于产生颜色和不透明性以及有益于硬度。聚合物粘结剂将任何分散的无机材料，如颜料或填料粘结在一起，并且也提供对基材的粘合。

聚合物粘结剂的性质是决定干燥、固体的漆涂层的性能的主要因素。特别是当漆料仅仅通过失去溶剂来干燥但没有交联或固化时，就是这样。

现有许多类型的适于配制含水涂料组合物的含水粘结剂。广泛地，它们可以被分成两类：即溶液聚合物和分散聚合物。这样命名溶液聚合物是因为粘结剂溶于基本上为水的含水介质中。这些聚合物的主要缺点在于所获得的粘结剂溶液的粘度高，因此从它们配制的涂料或粘合剂的固体含量通常必须低，以便能方便地施涂于基材。此外，此类粘结剂的水溶性导致最终干燥涂层在它的耐水性和耐污性上较差。或者，分散聚合物正常地包括悬浮于含水介质中的亚微米尺寸的粒子，该含水介质通常是水或水和少量有机溶剂。这样的分散体也已知为胶乳或乳液。聚合物粘结剂的粒子可以包括，例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯，该聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯通常被称为聚丙烯酸酯类并且可以使用已知方法由丙烯酸和/或甲基丙烯酸的酯在水中进行加聚反应来制备。粒子可以另外包括由多元醇与异氰酸酯反应的已知方法制备的聚氨酯。这样的方法可以在1987出版和由K.C.Frisch和D.Klempner编辑的在‘Advances in Urethane Science and Technology’，10卷中的标题为“Waterborne Polyurethanes”的J.W.Rosthauser和K.Nachtkamp的文章中找到，该文章的内容在此引入作为参考。

由于它们在干燥的漆层或粘合剂中产生优异的性能，如耐化学品性，耐染色性、耐水性和韧性，聚氨酯聚合物是用于含水涂料组合物的重要类型的粘结剂。由于在它们制造期间的扩链阶段(这样称谓是因为分子量增加)，这些聚合物通常包含显著比例的脲基团。然而，对于本说明书的目的，术语聚氨酯意指覆盖聚氨酯聚合物和聚氨酯-脲两者。在任何情况下，作为粘结剂的聚氨酯聚合物的种类受可用于与多元醇反应的不同异氰酸酯的有限范围的限制。此外，这些异氰酸酯的制造也涉及处理危险物和在制备这些材料中必须得小心和防范会不可避免地导致另外的成本，因此从此类异氰酸酯衍生的聚氨酯的使用倾向于仅限于高性能、特殊化的涂料。

通常称为聚丙烯酸酯类分散体的聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯也是作为含水涂料中粘结剂的有用聚合物。宽范围的不同聚合物组合物的聚丙烯酸酯类分散体是可在低得多的成本下获得的,并且具有与聚氨酯分散体的那些性能互补的性能。包括丙烯酸和甲基丙烯酸的酯的单体通常与其它乙烯基单体如苯乙烯共聚,而获得被称为聚丙烯酸酯类(acrylic)的共聚物分散体。对于本说明书的目的,希望术语聚丙烯酸酯类(acrylic)的使用包括这样的共聚物。

为了在合理的成本下得到各项性能的最好平衡,已知有聚氨酯和聚丙烯酸酯类聚合物分散体的混合物。这些物质包含聚丙烯酸酯类聚合物的粒子和单独的聚氨酯粒子。然而,这一混合会产生单独形成的聚氨酯和聚丙烯酸酯类聚合物的含水分散体的物理共混物,导致形成粒子的不稳定混合物,该混合物随时间而分离和/或絮凝和在任何情况下变成不稳定的并最终不可使用。

为了达到要求的稳定性,有必要使每个粒子包括紧密缔合的聚氨酯和聚丙烯酸酯类聚合物的混合物而不是以上提及的不同粒子的共混物。可以由已知方法制备包含聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混粒子的分散体。这样的方法可发现于1980年4月公开的美国专利说明书US4,198,330,该文献的内容在此引入作为参考。

然而聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混粒子的此类含水分散体同样在聚氨酯聚合物的组成上受限制,可以通过有限范围的市售异氰酸酯来制备该聚氨酯聚合物。

US5,001,210描述了通过使尿烷二醇与二或多异氰酸酯反应制备聚氨酯聚合物的方法,该尿烷二醇是通过二胺或多元胺和环状碳酸酯如碳酸亚丙基酯的反应来制备的。这些聚合物适用于生物医学应用。从这些反应物而不是使用多元醇和多异氰酸酯的已知途径来制备尿烷二醇使得能够制备出更多类型的聚氨酯组合物。然而,由于它们被制备成100%的固体,即不存在任何溶剂或载体液体,因此不能方便地转化成用于涂料的含水粒子分散体,这样的聚氨酯聚合物不可用于含水涂料组合物。在任何情况下,聚氨酯聚合物不包含促进分散的任何酸。此外,形成的聚合物是聚氨酯,并且确实是无脲的,而不是聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂合体。

现在已经发现可以制备改进的包含聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混聚

合物粒子的含水分散体的含水涂料组合物，其中通过尿烷二醇与多异氰酸酯反应来制备该聚合物粒子，从环状碳酸酯与包含氨基和选自氨基和羟基的其它基团的化合物来制备该尿烷二醇。

本发明的一个目的是提供包含聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混粒子的分散体的含水涂料组合物，该组合物产生具有改进性能，特别是耐磨性、耐水性和耐染色性的干燥涂层。另一个目的是提供适用于此类组合物的聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混聚合物粒子的分散体。进一步的目的是提供用于制备聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混聚合物粒子的尿烷预聚物。

因此，提供一种包含聚合物粘结剂的含水涂料组合物，该聚合物粘结剂包括分散在含水介质中的聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混聚合物的粒子，该粒子包含

- i) 聚氨酯聚合物，优选 0.1-75wt%
- ii) 烯属不饱和的可加成共聚的单体的共聚物，优选 25-99.9wt%
其特征在干聚氨酯聚合物是如下物质的反应产物：
 - a) 多异氰酸酯
 - b) 包含至少两个与多异氰酸酯的异氰酸酯部分反应的部分的化合物
 - c) 包含至少一个分散性部分和至少一个与多异氰酸酯的异氰酸酯部分反应的部分的化合物
 - d) 扩链剂化合物
 - e) 尿烷二醇，它是环状碳酸酯和包含氨基和选自氨基和羟基的其它基团的化合物的反应产物，该尿烷二醇至多构成聚氨酯聚合物的 80wt%。

在整个本发明的说明书中，除非另外说明，应该理解，单个地提及的化合物或反应物意指包括该化合物或反应物的混合物。

此类涂料组合物相对于已知涂料的优点在于具有显著改进的干燥涂料的性能、耐磨性、耐水性和耐染色性，特别是在漆涂料的情况下。另外，它们提供在合理成本下得到的宽范围聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混分散体。

聚氨酯-聚丙烯酸酯类聚合物的粒子是杂混粒子，因此每个粒子包含聚氨酯聚合物和聚丙烯酸酯类聚合物两者。这些物质可以是核-壳类型粒子，其中一种聚合物形成粒子的外部部分或壳，而另一种形成内

部的部分或核。此外和另外可得到‘流行卷发(current bun)’型粒子,其中不溶混于第二聚合物中的一种聚合物作为在第二聚合物粒子中的包含物存在。也可以形成杂混粒子,其中聚合物紧密地混合在其中。粒子构造的精确性质由聚氨酯和聚丙烯酸酯类聚合物的表面能特性确定。优选聚合物为核壳类型以及聚氨酯部分形成壳。

粒子的重均直径优选小于1000nm,更优选为30-650nm和最优选为60-350nm。

包含氨基和选自氨基和羟基的其它基团的化合物的合适例子包括二元胺、链烷醇胺和胺封端的聚酰胺或聚醚。也可以使用这样化合物的混合物。

二元胺是包含两个胺基团的化合物。二元胺的合适例子包括线性二元胺如肼、乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,10-癸二胺和1,12-十二烷二胺。合适的线性二元胺的其它例子包括Jeffamine™系列如以Jeffamine™ D230、Jeffamine™ D400和Jeffamine™ D2000以及Jeffamine™ EDR-148购得的聚氧亚丙基二胺、三甘醇二胺。烷基取代的支化二元胺的例子包括2-甲基-1,5-戊二胺、2,2,4-三甲基-1,6-己二胺和2,4,4-三甲基-1,6-己二胺。也可以使用环状二胺,如异佛尔酮二胺、环己烷二胺、哌嗪和4,4'-亚甲基双(环己胺)。

链烷醇胺是包含胺部分和羟基部分的化合物。链烷醇胺的合适例子包括乙醇胺、丙醇胺和2-(甲基氨基)乙醇。最优选的是乙醇胺和丙醇胺。

优选是伯胺,最优选是乙二胺、1,4-丁二胺和1,6-己二胺。认为这些物质产生在氮上带有氢原子的伯尿烷,它导致在聚合物链之间有更多的氢键。认为此情况的结果在于得到改进的涂料性能。

优选用于与二元胺或链烷醇胺反应的合适的环状碳酸酯包括碳酸甘油酯、碳酸亚乙基酯、碳酸亚丙基酯和碳酸亚丁基酯及其混合物。

当二元胺与碳酸亚乙基酯反应时,尿烷二醇上的羟基部分为伯类型。碳酸亚乙基酯与通式 $R(NH_2)_2$ 的二元胺的反应产物,其中R表示烷基链,是 $HO(CH_2)_nOOCNHRNHCOO(CH_2)_nOH$,其中n是2。此物质包含两个尿烷键。在二元胺与如下物质反应的情况下,得到伯和仲羟基部分两种的混合物:该物质是在最长的直链中含有多于两个碳的环状碳酸

酯，例如碳酸亚丙基酯或碳酸亚丁基酯，即其中 n 分别是 3 和 4。在这样的情况下，一些尿烷二醇分子会在每个末端含有伯羟基，其它分子将仅包含仲羟基，还有其它分子将包含每种羟基的一种。

当通式 NH_2ROH 的链烷醇胺与环状碳酸酯反应时，仅得到一个尿烷键。在环状碳酸酯是碳酸亚乙基酯的情况下，形成通式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OOCNHR}_2\text{OH}$ 的尿烷二醇，其中 n 是 2。在此情况下如果在链烷醇(从它形成尿烷二醇)上的羟基为仲类型，尿烷二醇可含有仲羟基。在 n 大于 2 的情况下，用于二元胺的相同规则也适用。

用于制备聚氨酯聚合物的尿烷二醇优选是二元胺或链烷醇胺与环状碳酸酯的反应产物。

多异氰酸酯是每个分子含有两个或多个异氰酸酯基团的化合物。合适的异氰酸酯是脂族或芳族二异氰酸酯。合适的脂族二异氰酸酯的例子包括六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷和间四甲基二甲苯二异氰酸酯。合适的芳族二异氰酸酯的例子包括甲苯二异氰酸酯(也称为 TDI)，正常地为 2,4-甲苯二异氰酸酯和 2,6-甲苯二异氰酸酯的混合物、对二甲苯二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯(也称为 MDI)，正常地为 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和 2,4-二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物、和聚合的 MDI。其它合适的多异氰酸酯包括异氰脲酸酯三聚体三聚体、脲基甲酸酯和的二异氰酸酯脲二酮，如上述的那些异氰脲酸酯。优选的多异氰酸酯包括 1,6-己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰脲酸酯、TDI 和 MDI 及其混合物。

包含至少两个与多异氰酸酯上的异氰酸酯部分反应的部分的合适化合物的例子包括二羟基官能化合物如乙二醇和羟基封端的丁二烯。优选是分子量至少为 300 道尔顿的化合物。可以使用包含多于两个羟基部分的羟基官能化合物，但必须注意避免交联和因此产生的凝胶化。更优选的是分子量至少为 300 道尔顿和包含至少两个羟基部分的聚合物或多元醇。这样多元醇的合适例子包括聚酯多元醇、聚醚多元醇和聚碳酸酯多元醇及其混合物。优选聚醚多元醇和聚酯多元醇。方便地由通常的聚酯化工艺从二元酸如己二酸、间苯二甲酸等，和二元

醇如乙二醇、二甘醇、新戊二醇等来制备聚酯多元醇。可以由相对于二酸的二元醇摩尔过量的水平来控制每个聚酯链的羟基部分的数目。优选线性聚酯多元醇，但可以通过使用少量三醇，如三羟甲基丙烷来向聚酯多元醇中引入一些支化。聚酯的分子量可以为 300-10,000 道尔顿，优选为 500-4000 道尔顿。这样的聚酯多元醇的合适例子包括 Bester™101 和 Bester™120（购自 Rohm and Haas Italia, Parona, Lomellina, 意大利）。线性脂族聚碳酸酯聚酯多元醇如 Desmophen® C200（购自 Bayer PLC, Newbury, Berks, UK）也是有用的。聚醚多元醇的合适例子包括聚丙二醇和聚四亚甲基醚二醇。聚四亚甲基醚二醇类型的优选例子包括 Terathane™1000 和 Terathane™2000（购自 DuPont, Delaware, USA），在每种情况下数值表示多元醇的大约分子量。二元胺化合物和二硫醇化合物也是有用的，但较不优选。

包含至少一个分散性部分和至少一个与多异氰酸酯的异氰酸酯反应的部分的化合物促进粒子的分散。优选，异氰酸酯的反应性部分不同于分散性部分。异氰酸酯的反应性部分用于将化合物化学连接到尿烷聚合物，因此在外部表面活性剂不存在下提供良好的自乳化性能，尽管如需要可以使用这些表面活性剂。这样的外部表面活性剂不象该化合物，不与尿烷聚合物化学反应。化合物优选带有两个异氰酸酯反应性部分。甚至更优选该部分是氨基或羟基。最优选是羟基。

化合物可带有可电离或不可电离的分散性部分。优选该部分是可电离的。在它可电离的情况下，优选带有分散性部分的化合物的分子量小于 300 道尔顿。聚氨酯聚合物优选包含 2-15wt% 的这样化合物，更优选 5-10wt%。可电离部分可以是酸性或碱性的。优选它是酸性的，因为用于含水涂料的大多数原材料和添加剂也是酸性的，这会促进相容性。甚至更优选，可电离部分是羧基。这样的化合物包括二羟基链烷酸如二羟甲基丙酸和二羟甲基丁酸。最优选使用二羟甲基丙酸。

在分散性部分是非电离的情况下，带有它的化合物的分子量优选为 500-6000 道尔顿，更优选 750-3000 道尔顿。带有不可电离的分散性部分的化合物的合适例子包括甲氧基聚乙二醇、聚乙二醇、环氧乙烷-环氧丙烷共聚物如 Synperonics™（购自 Uniqema, 荷兰）、聚醚二醇、聚(氧乙烯-氧丙烯)二胺如 Jeffamine™ D2003。聚氨酯聚合物优

选包含 5-30wt%，更优选 7-20wt% 的化合物。优选分散性部分是羟基。包含侧甲氧基封端的聚氧乙烯的二醇也是有用的。这些物质可以由已知方法制备，例如公开于 1994 年出版的 US3,514,942 的方法，该文献在此引入作为参考。

在分散性部分是可电离的情况下，为了在水中有效地分散聚合物粒子，必须采用适当的中和剂来至少部分地中和它。在该部分是酸的情况下，优选用碱来中和它。合适的中和剂的例子是碱金属氢氧化物和胺。最优选是胺类，因为它们对于干燥涂料的性能具有最小的不利影响。合适的胺包括氨和伯、仲和叔胺如三乙胺和二甲基乙醇胺。优选使用叔胺类，由于这些物质降低了在扩链阶段期间发生凝胶化的危险。在可电离部分是碱的情况下，优选使用酸。合适的酸的例子包括有机酸如甲酸、乙酸和乳酸。优选乳酸因为它不具有令人不愉快的气味。

也可以使用各自带有离子或非离子部分的化合物的混合物以促进粒子的分散。

优选，相对于 b)，c) 和 e) 的多异氰酸酯反应性部分，多异氰酸酯的异氰酸酯部分是摩尔过量的。这产生通常称为尿烷预聚物的异氰酸酯官能化合物，该化合物随后通过与扩链剂化合物反应而扩链以增加分子量。这一般会改进干燥涂层的性能。更优选，异氰酸酯部分过量 10-200%。最优选多异氰酸酯过量 15-150%。

扩链剂化合物必须能够与尿烷预聚物的过量的异氰酸酯反应。合适的例子包括水和含有两个与尿烷预聚物上的过量异氰酸酯反应的部分的化合物。优选的扩链剂化合物包括先前描述的适于与环状碳酸酯反应的二元胺。最优选是水溶性二元胺如乙二胺。

烯属不饱和的可加成共聚的单体的合适例子优选包括丙烯酸单体。使用(甲基)丙烯酸酯的名称以表示丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯两者，优选的单体包括丙烯酸和甲基丙烯酸的烷基酯如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯和烷氧基聚(氧乙烯)(甲基)丙烯酸酯。尽管不优选，也可以包括酸官能单体如丙烯酸和甲基丙烯酸。也可以包括羟基官能单体如(甲基)丙烯酸羟乙酯和(甲基)丙烯酸羟丙酯。其它合适的烯属不饱和单体包括乙烯基单体如维萨酸(versatate)乙烯酯、乙酸

乙烯酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和其它苯乙烯衍生物。

涂料组合物任选地包含用于含水涂料组合物的其它添加剂。这样添加剂的合适例子包括流变改性剂、蜡、交联剂、分散剂、流动助剂、防沫剂、增粘剂、增塑剂和杀虫剂。

涂料组合物也可包含颜料和增量剂。颜料的合适例子包括散射颜料如二氧化钛、有机颜料、薄片颜料如铝和珠光剂；和透明颜料如透明氧化铁或这些物质非必要地与其它颜料的混合物。

优选，涂料组合物是漆涂料。

可以由标准方法，例如通过与颜料和作为涂料组合物的标准的其它成分混合或高速搅拌，来制备涂料组合物。

涂料组合物可以由标准技术例如由刷涂、辊、垫、喷涂和刮刀涂敷。

本发明也提供一种包含分散在含水介质中的聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混粒子的含水分散体，该粒子包含

i) 聚氨酯聚合物，优选 0.1-75wt%

ii) 烯属不饱和的可加成共聚的单体的共聚物，优选 25-99.9wt%
其特征在于聚氨酯聚合物包括如下物质的反应产物：

a) 多异氰酸酯

b) 包含至少两个与多异氰酸酯的异氰酸酯部分反应的部分的化合物

c) 包含至少一个分散性部分和至少一个与多异氰酸酯的异氰酸酯部分反应的部分的化合物

d) 扩链剂化合物

e) 尿烷二醇，该尿烷二醇是环状碳酸酯与包含氨基和选自氨基和羟基的其它基团的化合物的反应产物，该尿烷二醇至多构成聚氨酯聚合物的 80wt%。

优选由如下方式制备包含聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混粒子的分散体：(a) 在溶剂中形成异氰酸酯官能化的尿烷预聚物，该预聚物也包含分散性部分，(b) 在烯属不饱和单体中稀释尿烷预聚物并采用碱中和，(c) 乳化预聚物在单体中的溶液以形成分散在水中的直径小于 1000nm 的液滴的乳液，(d) 异氰酸酯官能尿烷预聚物扩链以生产更高分子量的尿烷聚合物，和 (e) 由自由基聚合反应共聚烯属不饱和单体。任选地，

可以在乳化之前将中和碱加入到水相中。

乳化步骤要求良好的混合，并方便地使用高速搅拌或机械均化器如 Silverson 进行。任选地可以使用由 IKA、Ross、Microfluidics、Sonolator 或 Bronson Sonifier 制造的超声波仪器。生产乳液所需要的精确条件依赖于使用的设备类型并可以由使用的混合条件的简单变化来确定。

可以使用自由基聚合引发剂来聚合烯属不饱和单体。合适的自由基聚合引发剂包括过氧化物如过氧化氢、氢过氧化枯烯和氢过氧化叔丁基；偶氮类型如 4,4'-偶氮-双(4-氰戊酸)；过硫酸盐如过硫酸钾和过硫酸铵和氧化还原引发剂的组合如抗坏血酸和过氧化氢。任选地，当使用氧化还原配对物时，可以加入金属盐如铜、铬和铁盐。

本发明也提供一种尿烷预聚物，其特征在于它包括如下物质的反应产物：

- a) 多异氰酸酯
- b) 包含至少两个与多异氰酸酯的异氰酸酯部分反应的部分的化合物
- c) 包含至少一个分散性部分和至少一个与多异氰酸酯的异氰酸酯部分反应的部分的化合物
- d) 尿烷二醇，该尿烷二醇是环状碳酸酯与包含氨基和选自氨基和羟基的其它基团的化合物的反应产物，该尿烷二醇至多构成尿烷预聚物的 80wt%。

优选尿烷预聚物具有足够的异氰酸酯部分以进一步与例如二元胺反应以促进扩链。

通过如下实施例进一步说明本发明，其中实施例 A 和 B 是对比例。

实施例 UD1

从碳酸亚丙基酯和乙二胺制备尿烷二醇

向装配有锚式搅拌器、滴液漏斗、氮气加入管和冷凝器的圆底烧瓶中加入 91.0g 乙二胺。在搅拌的同时建立氮气保护和升高温度到 50℃；使用蠕动泵在 1 小时期间内均匀地加入 324.5g 碳酸亚丙基酯。反应放热，允许温度升高到 60-70℃。温度降低到 50℃，将内容物在此温度下保持另外一小时，然后在冷却，收集尿烷二醇，为硬白色固体。残余胺的滴定显示 98.6%的它已经与碳酸亚丙基酯反应。

实施例 UD2

从碳酸亚丙基酯和 1,6-己二胺制备尿烷二醇

使用与以上相同的程序，区别在于乙二胺被 175.5g 的 1,6-己二胺代替。

实施例 UD3

从碳酸亚乙基酯和 1,6-己二胺制备尿烷二醇

使用与以上相同的程序，区别在于使用 301.2g 碳酸亚乙基酯和 198.8g 的 1,6-己二胺。获得的尿烷二醇是白色固体。残余胺的滴定显示 97%的它已经与碳酸亚乙基酯反应。

实施例 UD4

从碳酸亚乙基酯和 4,4'-亚甲基双(环己胺)制备尿烷二醇

使用与以上相同的程序，区别在于使用 210.1g 碳酸亚乙基酯和 244.9g 的 1,6-己二胺。获得的尿烷二醇是白色固体。残余胺的滴定显示 95%的它已经与碳酸亚乙基酯反应。

实施例 UD5

从碳酸亚丙基酯和异佛尔酮二胺(5-氨基-1,3,3-三甲基环己烷甲胺)制备尿烷二醇

使用与以上相同的程序，区别在于使用 551.36g 碳酸亚丙基酯和 448.64g 异佛尔酮二胺。获得的尿烷二醇是透明固体。残余胺的滴定显示 92.2%的它已经与碳酸亚丙基酯反应。

实施例 1

使用 UD1 制备含水聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混分散体

在氮气保护下并搅拌的同时，向装配有与用于尿烷二醇制备的相同设备的圆底烧瓶中加入 57.75g 作为溶剂的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、57.04g 以 Desmodur™I 购自 Bayer PLC Newbury Berks, UK 的异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、13.11g 二羟甲基丙酸(DPMA)、48.94g 的 Bester 120 和 15.67g 实施例 UD1。最后加入 0.01g 二月桂酸二丁基锡(DBTDL)作为尿烷反应的催化剂。将内容物的温度提高到 90℃，得到尿烷预聚物。将内容物的温度保持 1 小时，其后将它降低到 75℃并加入 9.88g 三乙胺(TEA)。加入 41.90g 丙烯酸丁酯和 83.69g 甲基丙烯酸甲酯。将尿烷预聚物在溶剂和丙烯酸单体中的溶液混合 30 分钟，冷却到 30℃，在氮气保护下转移到包含 485.08g 软化(Demin)水和装配有回流冷凝

器的 2 升圆筒形玻璃反应器。在转移期间,使用以 250-300rpm 转速旋转的涡轮搅拌器剧烈搅拌水。得到细乳液,向其中加入作为扩链剂的 2.57g 乙二胺(ED),将温度调节到 35℃并保持 30 分钟。将搅拌器速度降低到 150rpm。向乳液中加入 11.31g 的氢过氧化叔丁基(TBHP)的 10wt%水溶液和 1.60g 铁(III)EDTA 的 1wt%水溶液,随后加入 10.59g 抗坏血酸的 1wt%水溶液。允许反应器的内容物放热,因此温度增加到大约 50℃。将此最高温度保持 15 分钟,然后将反应器内容物的温度调节到 35℃。在搅拌的同时,将另外 41.90g 丙烯酸丁酯和 83.69g 甲基丙烯酸甲酯加入到反应器中,再搅拌 10 分钟。加入 14.12g 上述抗坏血酸溶液,随后增加了反应器的内容物。将最高温度如以前那样保持 15 分钟,然后调节到 35℃。在此时间之后,加入每批为 7.05g 抗坏血酸溶液的三批加料以增加丙烯酸单体的转化率。在每种情况下,在进行下一次加料之前将达到的最高温度保持 15 分钟。在加入最终的抗坏血酸溶液之后,将反应器的内容物在峰值温度下保持 30 分钟,然后冷却到约 23℃的室温,通过 80 微米尼龙网过滤。

这产生聚合物组成为 35wt%聚氨酯和 65wt%聚丙烯酸酯类的聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混粒子的分散体。聚氨酯组分包含以重量份计 42.3 的异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI), 36.3 的 Bester 120, 11.6 的 UD1, 9.7 的二羟甲基丙酸(DMPA)和 1.9 的乙二胺(ED);所有份均为重量份。粒子的重均直径是 188nm,而非挥发性物质的含量是 38.2wt%。pH 是 7.06。

实施例 2

使用 UD1 制备含水聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混分散体

重复用于实施例 1 的相同程序,区别在于组分的重量(以克计)见表 1。

这产生具有如下聚合物组成的聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混粒子的分散体:

20wt%聚氨酯	80wt%聚丙烯酸酯类
聚氨酯组分包括,以重量计	
IPDI	42.3
Bester 120	36.3
UD1	11.6

DMPA	9.7
------	-----

ED	1.9
----	-----

粒子的重均直径是 203nm, 非挥发性物质的含量是 38.7wt%。pH 是 7.7。

对比例 A 和 B

制备不包含尿烷二醇的含水聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混分散体

遵循用于实施例 1 的相同程序, 区别在于组分的重量见表 1。这产生聚氨酯-聚丙烯酸酯类粒子的两种分散体:

对比例 A

20wt%聚氨酯	80wt%聚丙烯酸酯类
----------	-------------

聚氨酯组分包括, 以重量计

IPDI	46.3
------	------

Bester 120	35.6
------------	------

DMPA	16.2
------	------

ED	1.9
----	-----

粒子的重均直径是 243nm, 非挥发性物质的含量是 37.4wt%。pH 是 6.8。

对比例 B

35wt%聚氨酯	65wt%聚丙烯酸酯类
----------	-------------

聚氨酯组分包括, 以重量计

IPDI	46.3
------	------

Bester 120	35.6
------------	------

DMPA	16.2
------	------

ED	1.9
----	-----

粒子的重均直径是 294nm, 非挥发性物质的含量是 37.6wt%。pH 是 7.0。

表1

	实施例1	实施例2	对比例A	对比例B
A				
Bester 120	48.94	27.67	27.69	47.63
UD1	15.67	8.86		
UD2				
IPDI	57.04	32.25	35.97	61.88
DMPA	13.11	7.41	12.61	21.70
NMP	57.75	31.06	23.32	40.12
DBTDL	0.01	0.01	0.01	0.01
B				
丙烯酸丁酯	41.90	25.90	25.92	41.42
甲基丙烯酸甲酯	83.69	51.75	51.79	82.75
TEA	9.88	9.88	9.51	16.36
软化水	485.08	509.40	517.10	503.59
C				
乙二胺	2.57	1.47	1.45	2.50
软化水				
D				
TBHP溶液 10wt%水溶液	11.31	13.98	13.99	11.18
1wt%抗坏血酸溶液 (1)	10.59	10.58	10.59	10.42
1wt%铁EDTA水溶液	1.60	1.60	1.60	1.60
E				
丙烯酸丁酯	41.90	77.71	77.79	41.42
甲基丙烯酸甲酯	83.69	155.22	155.39	82.75

F				
1wt%抗坏血酸溶液 (2)	14.12	14.11	14.12	13.88
1wt%抗坏血酸溶液 (3)	7.05	7.05	7.05	6.93
1wt%抗坏血酸溶液 (4)	7.05	7.05	7.05	6.93
1wt%抗坏血酸溶液 (5)	7.05	7.05	7.05	6.93
总计	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00

实施例 3, 4, 5 和 6

使用不同量的 UD2 制备含水聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混分散体

除了如下差异外, 遵循用于实施例 1 的相同程序。使用自来水而不是软化水, 使用抗坏血酸钠(1wt%水溶液)而不是抗坏血酸并且不加入铁 EDTA。组分的重量见表 2。

表2

	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
A				
Bester 120	36.33	29.47	21.64	12.05
UD1				
UD2	2.91	7.86	12.12	17.35
IPDI	30.25	32.71	36.04	40.12
DMPA	8.52	7.90	7.98	8.07
NMP	31.20	31.22	31.22	31.21
DBTDL	0.01	0.01	0.01	0.01
B				
丙烯酸丁酯	68.84	68.87	68.87	68.86
甲基丙烯酸甲酯	137.53	137.59	137.59	137.57
TEA	6.42	5.95	6.01	6.08
自来水	514.90	515.14	515.11	515.10
C				
乙二胺	1.36	1.47	1.62	1.81
自来水	10.30	10.30	10.30	10.30
D				
10wt%TBHP水溶液	7.98	7.98	7.98	7.98
1wt%抗坏血酸钠 水溶液(1)	15.47	15.47	15.47	15.47

1wt%铁EDTA水溶液				
E				
丙烯酸丁酯	37.07	37.09	37.09	37.08
甲基丙烯酸甲酯	74.05	74.09	74.08	74.08
F				
1wt%抗坏血酸钠 溶液(2)	8.35	8.36	8.36	8.35
1wt%抗坏血酸钠 溶液(3)	8.51	8.52	8.51	8.51
总计	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00

实施例 3-6 的粒子都包含 20wt%聚氨酯和 80wt%聚丙烯酸酯类聚合物。

每个实施例的聚氨酯组分按重量计包括，

实施例 3

IPDI	38.1
Bester 120	5.8
UD2	3.7
DMPA	10.7
ED	1.7

粒子的重均直径是 154nm，非挥发性物质的含量是 39.7wt%。pH 是 7.4。

实施例 4

IPDI	41.2
Bester 120	37.1
UD2	9.9
DMPA	9.9

ED 1.9

粒子的重均直径是 162nm, 非挥发性物质的含量是 39.6wt%. pH 是 7.4.

实施例 5

IPDI 45.4

Bester 120 27.2

UD2 15.3

DMPA 10.1

ED 2.0

粒子的重均直径是 164nm, 非挥发性物质的含量是 37.5wt%. pH 是 7.4.

实施例 6

IPDI 50.4

Bester 120 15.2

UD2 21.9

DMPA 10.2

ED 2.3

粒子的重均直径是 105nm, 非挥发性物质的含量是 39.7wt%. pH 是 7.3.

实施例 7, 8, 9 和 10

使用不同量的 UD2 制备含水聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混分散体

遵循用于实施例 3-6 的相同程序, 区别在于不将聚丙烯酸酯类单体分成两部分, 而是首先都加入到尿烷预聚物中, 混合, 然后加入到水中并乳化。组分的重量见表 3.

表3

	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
A				
Bester 120	61.84	50.17	36.85	20.51
UD1				
UD2	4.95	13.38	20.64	29.54
IPDI	51.49	55.70	61.36	68.31
DMPA	14.50	13.45	13.58	13.74
NMP	53.08	53.13	53.12	53.11
DBTDL	0.01	0.01	0.01	0.01
B				
丙烯酸丁酯	83.70	83.76	83.75	83.74
甲基丙烯酸甲酯	167.20	167.33	167.31	167.29
TEA	10.93	10.14	10.24	10.36
自来水	500.77	501.19	501.14	501.08
C				
乙二胺	2.32	2.51	2.77	3.08
自来水	10.02	10.02	10.02	10.02
D				
10wt%TBHP水溶液	7.76	7.77	7.77	7.77
1wt%抗坏血酸 水溶液(1)	23.15	23.16	23.16	23.16

铁EDTA水溶液				
E				
丙烯酸丁酯				
甲基丙烯酸甲酯				
F				
1wt%抗坏血酸溶液 (2)	8.28	8.28	8.28	8.28
1wt%抗坏血酸溶液 (3)				
总计	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00

实施例 7-10 的粒子都包含 35wt%聚氨酯和 65wt%聚丙烯酸酯类聚合物。

每个实施例的聚氨酯组分包括，按重量计

实施例 7

IPDI	38.1
Bester 120	45.8
UD2	3.7
DMPA	10.7
ED	1.7

粒子的重均直径是 171nm，非挥发性物质的含量是 38.2wt%。pH 是 6.9。

实施例 8

IPDI	41.2
Bester 120	37.1
UD2	9.9
DMPA	9.9
ED	1.9

粒子的重均直径是 218nm，非挥发性物质的含量是 37.8wt%。pH 是 7.0。

实施例 9

IPDI	45.4
Bester 120	27.2
UD2	15.3
DMPA	10.1
ED	2.0

粒子的重均直径是 250nm, 非挥发性物质的含量是 39.8wt%。pH 是 7.1。

实施例 10

IPDI	50.4
Bester 120	15.2
UD2	21.9
DMPA	10.2
ED	2.3

粒子的重均直径是 140nm, 非挥发性物质的含量是 38.7wt%。pH 是 7.3。

实施例 11, 12, 13 和 14

使用其它多元醇和尿烷二醇 UD3 或 UD4 制备含水聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混分散体

遵循用于实施例 3-6 的相同程序。组分的重量见表 4。

表4

	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14
A				
Terathane 2000	48.47	48.51	91.26	
Desmophen C200				46.93
UD3	15.52		17.26	27.40
UD4		18.66		
IPDI	56.50	54.12	68.87	54.69
DMPA	12.98	12.44	13.68	6.29
NMP	40.8	40.85	58.25	41.33
DBTDL	0.01	0.01	0.01	0.01
B				
丙烯酸丁酯	42.13	42.18	38.97	42.68
甲基丙烯酸甲酯	84.16	84.25	155.20	85.25
TEA	9.79	9.37	10.31	4.74
自来水	503.99	503.89	488.94	502.75
C				
乙二胺	2.54	2.44	3.10	2.46
D				
10wt%TBHP水溶液	11.37	11.38	8.74	11.51
1wt%抗坏血酸钠 水溶液(1)	10.49	10.50	24.46	10.63
E				
丙烯酸丁酯	42.13	42.18		42.68
甲基丙烯酸甲酯	84.16	84.25		85.25
F				
1wt%抗坏血酸钠 溶液(2)	13.98	14.00		14.17
1wt%抗坏血酸钠 溶液(3)	6.99	6.99	6.98	7.08

1wt%抗坏血酸钠 溶液(4)	6.99	6.99	6.98	7.08
1wt%抗坏血酸钠 溶液(5)	6.99	6.99	6.98	7.08
总计	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00

实施例 11, 12 和 14 的粒子包含 35wt%聚氨酯和 65wt%聚丙烯酸酯类聚合物。实施例 13 包含 50wt%聚氨酯和 50wt%聚丙烯酸酯类聚合物。

每个实施例的聚氨酯组分按重量计包括,

实施例 11

IPDI	41.5
Terathane 2000	35.6
UD3	11.4
DMPA	9.6
ED	1.9

粒子的重均直径是 166nm, 非挥发性物质的含量是 38.7wt%。pH 是 7.2。

实施例 12

IPDI	39.7
Terathane 2000	35.6
UD4	13.7
DMPA	9.1
ED	1.8

粒子的重均直径是 58nm, 非挥发性物质的含量是 38.8wt%。pH 是 7.3。

实施例 13

IPDI	35.5
Terathane 2000	47.0
UD3	8.9

DMPA 7.0

ED 1.6

粒子的重均直径是 128nm, 非挥发性物质的含量是 38.6wt%。pH 是 7.6。

实施例 14

IPDI 39.7

Desmophen C200 34.1

UD2 19.9

DMPA 4.6

ED 1.8

粒子的重均直径是 108nm, 非挥发性物质的含量是 39.1wt%。pH 是 7.6。

实施例 15 和 16

使用芳族二异氰酸酯和尿烷二醇制备含水聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混分散体

实施例 15

使用 UD2 制备含水聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混分散体

使用与前面的实施例轻微不同的程序以使得能够使用反应更快的芳族异氰酸酯。在氮气保护下并搅拌的同时, 向装配有与实施例 3-6 中所用相同的设备的圆底烧瓶中加入 90.67g 购自 Rohm and Haas Italia, Parona, Lomellina, 意大利的 Bester 120 和 24.66g 实施例的 UD2 和 54.27g 的 TDI (购自 Lyondell, 13275 Fos sur Mer, 法国的 Scuranate T-80)。将内容物的温度提高到 60℃。将内容物的温度保持 30 分钟, 其后加入 20.05g 二羟甲基丙酸在 71.76g 的 N-甲基吡咯烷酮中的溶液。在 60℃下再保温一小时。得到尿烷预聚物。将批料温度降低到 50℃。在搅拌下经过 15 分钟加入 36.69g 丙烯酸丁酯和 146.14g 甲基丙烯酸甲酯, 让温度下降到 34℃, 然后加入 15.11g 三乙胺 (TEA)。然后在氮气保护下立即将预聚物在溶剂和单体中的溶液转移到包含 498.34g 软化 (Demin) 水和装配有回流冷凝器的 2 升圆筒形玻璃反应器中。在转移期间, 使用以 250-300rpm 转速旋转的涡轮搅拌器剧烈搅拌水。得到细乳液并向其中加入 4.08g 作为扩链剂的乙二胺 (ED) 在 9.77g 水中的溶液, 将温度调节到 35℃并保持 15 分钟。将搅拌器

速度降低到 150rpm。向乳液中加入 7.57g 的 10wt%氢过氧化叔丁基 (TBHP)的水溶液和 22.58g 的 1wt%抗坏血酸钠的水溶液。让反应器的内容物放热,因此温度升高到大约 60℃。将反应器内容物的温度再调节到 35℃。再加入 8.08g 的上述抗坏血酸钠溶液。然后将分散体冷却到约 23℃的室温并通过 80 微米尼龙网过滤。

这产生聚合物组成为 50wt%聚氨酯和 50wt%聚丙烯酸酯类的聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混粒子的分散体。

实施例 16

使用 UD5 制备含水聚氨酯-聚丙烯酸酯类的杂混分散体

使用表 5 所示的组分(以克计)重量,重复实施例 15 中所用的相同程序。

表5

	实施例15	实施例16
A		
Bester 120	90.67	90.67
UD2	24.66	
UD5		24.66
TDI	54.27	54.27
B		
DMPA	20.05	20.05
NMP	71.76	71.76
C		
丙烯酸丁酯	36.69	36.69
甲基丙烯酸甲酯	146.14	146.14
TEA	15.11	15.11
自来水	498.33	498.33
D		
乙二胺	4.08	4.08
E		
10wt%TBHP水溶液	7.57	7.57
1wt%抗坏血酸钠 水溶液(1)	22.58	22.58
F		
1wt%抗坏血酸钠溶液(2)	8.08	8.08
总计	1000	1000

实施例 15 和 16 的粒子包含 50wt%聚氨酯和 50wt%聚丙烯酸酯类聚合物。每个实施例的聚氨酯组分包含，以重量计

实施例 15

TDI	28.0
Bester 120	46.8
UD2	12.7
DMPA	10.4
ED	2.1

粒子的重均直径是 80nm，非挥发性物质的含量是 37.8wt%。pH 是 8.5。

实施例 16

TDI	28.0
Bester 120	46.8
UD5	12.7
DMPA	10.4
ED	2.1

粒子的重均直径是 158nm，非挥发性物质的含量是 35.4wt%。pH 是 8.78。

涂料的测试

耐葡萄酒和咖啡染色性

将实施例 1-10 和对比例 A 和 B 的分散体转化成涂料，按照下面所述评价其干态的、未着色的膜的硬度和它们耐葡萄酒和咖啡染色的性能。

结果见表 6。

制备评价用的干态的、未着色的膜的方法

对于所有聚氨酯-聚丙烯酸酯类杂混分散体，将 N-甲基吡咯烷酮水平调节到至多 10wt%。

评价未着色的膜耐咖啡染色性的方法

使用 200 微米手术刀片，将溶剂调节的分散体的三个相继的涂层刮涂到硬纸板上，在两次涂敷之间最小间隔 8 小时，。在环境条件下让膜干燥 7 天。将 2ml 速溶黑咖啡溶液置于在室温下干燥了 1 周时间的膜上并将装满 80ml 沸水的塑料杯放置在顶部。这样保持 24 小时，

然后移走塑料杯，并洗刷掉咖啡。然后根据如下评级方案评估膜的染色和发白情况。

等级 1 非常严重和永久性地标记/染色的

等级 2 严重染色的

等级 3 中度染色的

等级 4 轻度染色的

等级 5 没有染色痕迹的

葡萄酒染色测试

按照与以上的咖啡染色测试一样的方法制备干燥涂层的样品。将 1ml 红葡萄酒放置在膜上，用表面玻璃覆盖，放置 24 小时，然后移去玻璃并洗刷掉葡萄酒。然后根据如下评级系统评估膜的染色性。

等级 1 非常严重和永久性地标记/染色的

等级 2 严重染色的

等级 3 中度染色的

等级 4 轻度染色的

等级 5 没有染色痕迹的

评价干燥膜硬度的方法

使用 200 微米手术刀片，将经过溶剂调节的每种分散体的一个涂层刮涂到玻璃上。将膜在约 23℃ 的环境温度下放置干燥 7 天，单独地将膜放置在 40℃ 下干燥 7 天。根据 DIN 53157，使用购自 Erichsen GMBH and Co. KG, D-5870 Hemer-Sundwig, 德国的 Erichsen 型号 299/300 的摆杆硬度测试仪测量硬度。

表6

实施例	在环境温度 下老化之后 的硬度 (secs)	在 40°C下 老化之后的 硬度 (secs)	热咖啡	红葡萄 酒
1	131	138	3	3
2	143	167	3	2
3	120	143	4.5	5
4	125	143	4	5
5	136	158	3	5
6	118	140	1	3
7	123	115	3	3
8	146	147	3.5	4
9	149	149	4	4
10	99	156	3	3
11	106	136	5	5
12	131	124	5	5
13	83	83	3	3
14	-	-	-	-

15	-	-	-	-
16	-	-	-	-
对比例A	142	140	2	2
对比例B	155	149	1	2

相对于对比例 A 和 B, 从使用尿烷二醇制备的分散体得到的干燥涂层在大多数情况下具有优异的耐染色性。