



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102575051 B

(45) 授权公告日 2015.04.22

(21) 申请号 201080044062.2

(22) 申请日 2010.08.20

(30) 优先权数据

61/235,806 2009.08.21 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.03.31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/046071 2010.08.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/022582 EN 2011.02.24

(73) 专利权人 路博润高级材料公司

地址 美国俄亥俄

(72) 发明人 A·V·卢布宁 E·A·弗洛斯

G·R·布朗 N·Z·黄

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 夏正东

(51) Int. Cl.

C08K 3/26(2006.01)

C08J 5/00(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101124256 A, 2008.02.13, 说明书第 [0004], [0014], [0020]-[0021], [0042], [0044]-[0046], [0051], [0079] 段.

US 2006/0178443 A1, 2006.08.10, 权利要求 1-20.

CN 101230232 A, 2008.07.30, 权利要求 1-5.

审查员 李胤

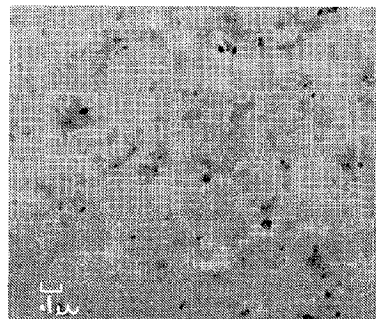
权利要求书2页 说明书29页 附图2页

(54) 发明名称

水解稳定的聚氨酯纳米复合材料

(57) 摘要

通过在聚合物中包括基本分散的纳米粒子质子清除剂,使聚酯基聚氨酯的耐水性显著增强,而且不显著影响该材料的透明性。通过在聚合物中包括基本分散的纳米粒子质子清除剂例如碳酸钙,使聚酯基聚氨酯的水解稳定性和耐水性显著增强,并且比得上聚碳酸酯基聚氨酯的那些,而且不显著影响该材料的透明性。



具有Sancure 825的5wt纳米-CaCO<sub>3</sub>  
(来自实施例10)复合材料的TEM照片

1. 一种水解稳定的聚酯聚氨酯纳米复合材料,包括基于聚酯聚氨酯纳米复合材料含 0.1-15wt% 质子清除剂纳米粒子的固体聚酯-聚氨酯聚合物,其中所述质子清除剂纳米粒子的特征在于质子清除剂纳米粒子是基本分散的形式,氮 BET 表面积大于  $20\text{m}^2/\text{g}$ ,其中所述质子清除剂包括钙、镁或锶的碳酸盐,以及其中聚酯聚氨酯聚合物是多异氰酸酯、含酯的多官能异氰酸酯反应性化合物、和增强水分散性的化合物的反应产物。

2. 权利要求 1 的聚酯聚氨酯纳米复合材料,其中质子清除剂纳米粒子为碳酸钙。

3. 任一项前述权利要求的聚酯聚氨酯纳米复合材料,其中质子清除剂纳米粒子的粒子尺寸足够小以使得固态聚氨酯是基本透明的。

4. 权利要求 1 的聚酯聚氨酯纳米复合材料,其中所述质子清除剂纳米粒子的特征在于氮 BET 表面积至少为  $30\text{m}^2/\text{g}$ 。

5. 权利要求 1 的聚酯聚氨酯纳米复合材料,其中所述质子清除剂纳米粒子的特征在于初级微晶尺寸 D50 低于 100 纳米。

6. 权利要求 1 的聚酯聚氨酯纳米复合材料,其中所述质子清除剂纳米粒子的特征在于初级微晶尺寸 D90 低于 100 纳米。

7. 一种水解稳定的聚酯聚氨酯纳米复合材料的含水分散体,所述含水分散体包括水、聚酯聚氨酯和基于聚酯聚氨酯纳米复合材料 0.1-15wt% 基本分散的质子清除剂纳米粒子,其特征位于质子清除剂纳米粒子为钙、镁或锶的碳酸盐和氮 BET 表面积大于  $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

8. 权利要求 7 的含水分散体,其中质子清除剂纳米粒子为碳酸钙。

9. 权利要求 7-8 任一项的含水分散体,其中质子清除剂纳米粒子通过剥落和 / 或研磨形成。

10. 权利要求 7-8 任一项的含水分散体,其中质子清除剂纳米粒子的粒子尺寸足够小以使得当将该含水分散体干燥成固态聚酯聚氨酯时它对可见光是基本透明的。

11. 权利要求 9 的含水分散体,其中质子清除剂纳米粒子的粒子尺寸足够小以使得当将该含水分散体干燥成固态聚酯聚氨酯时它对可见光是基本透明的。

12. 权利要求 7-8 任一项的含水分散体,其中聚酯聚氨酯是多异氰酸酯、含酯的多官能异氰酸酯反应性化合物、和增强水分散性的化合物的反应产物。

13. 权利要求 9 的含水分散体,其中聚酯聚氨酯是多异氰酸酯、含酯的多官能异氰酸酯反应性化合物、和增强水分散性的化合物的反应产物。

14. 权利要求 10 的含水分散体,其中聚酯聚氨酯是多异氰酸酯、含酯的多官能异氰酸酯反应性化合物、和增强水分散性的化合物的反应产物。

15. 权利要求 11 的含水分散体,其中聚酯聚氨酯是多异氰酸酯、含酯的多官能异氰酸酯反应性化合物、和增强水分散性的化合物的反应产物。

16. 权利要求 7 的含水分散体,其中所述质子清除剂纳米粒子的特征在于氮 BET 表面积至少为  $30\text{m}^2/\text{g}$ 。

17. 权利要求 7 的含水分散体,其中所述质子清除剂纳米粒子的特征在于初级微晶尺寸 D50 低于 100 纳米。

18. 权利要求 7 的含水分散体,其中所述质子清除剂纳米粒子的特征在于初级微晶尺寸 D90 低于 100 纳米。

19. 一种制备权利要求 7-18 任一项的含水分散体的方法,其中将已经基本分散的质子

清除剂纳米粒子与以下中的至少一种结合：(a) 在预聚物与水结合形成含水分散体之前用于形成该聚酯-聚氨酯聚合物的预聚物，(b) 在预聚物与水结合形成含水预聚物分散体之后的该预聚物，(c) 一种或多种形成该预聚物的组分，(d) 通过使该预聚物扩链而形成的聚酯-聚氨酯的含水分散体，(e) 事实上分散于水中的聚酯-聚氨酯，和 (f) 它们的结合。

20. 权利要求 19 的方法，其中将已经基本分散的质子清除剂纳米粒子与形成预聚物的组分结合。

21. 权利要求 19 的方法，其中将已经基本分散的质子清除剂纳米粒子与预聚物本身在其形成之后但是在其与水结合形成含水分散体之前结合。

22. 权利要求 19 的方法，其中将已经基本分散的质子清除剂纳米粒子与预聚物 (a) 在其与水结合形成含水预聚物分散体之后但是在扩链之前或 (b) 在预聚物分散于水中的过程中结合。

23. 权利要求 19 的方法，其中将已经基本分散的质子清除剂纳米粒子与预聚物在其与水结合形成含水预聚物分散体和扩链之后结合。

24. 权利要求 19-23 任一项的方法，其中已经基本分散的质子清除剂纳米粒子通过过碱化技术制备，其中将酸性气体与金属碱结合以形成可溶于或可分散于有机介质中的高碱度润滑剂添加剂。

25. 一种制备权利要求 7-18 任一项的含水分散体的方法，其中将包括粒子和 / 或粒子尺寸大于所述纳米粒子的聚集体形式的质子清除剂的初步材料在以下物质的至少一种的存在下粉碎：(a) 在预聚物与水结合形成含水分散体之前用于形成聚酯-聚氨酯聚合物的预聚物，(b) 在预聚物与水结合形成含水预聚物分散体之后的该预聚物，(c) 形成该预聚物或聚氨酯纳米复合材料的一种或多种组分，和 (d) 其结合。

## 水解稳定的聚氨酯纳米复合材料

### 背景技术

[0001] 含酯基的聚合物,例如,聚酯,聚酯基聚氨酯,聚酯基聚脲和聚酯基聚酰胺,由于酯基的水解,其耐水性达不到所希望的程度。

[0002] 根据本发明,已经发现通过在聚合物中包含基本分散的纳米粒子质子清除剂,聚酯基聚氨酯的耐水性可以显著改善,且不会给该材料的透明性带来任何明显的不利影响。

[0003] 因此,本发明提供一种水解稳定的聚氨酯纳米复合材料,包括含基本分散形式的质子清除剂纳米粒子的固体聚酯-聚氨酯聚合物。

[0004] 此外,本发明还提供胶体稳定的含水分散体,其包括水,聚酯-聚氨酯聚合物和基本分散的质子清除剂纳米粒子。

[0005] 此外,本发明还提供制备该含水分散体的方法,其中将已经基本分散的质子清除剂纳米粒子与(a)在预聚物与水结合形成含水分散体之前用于形成该聚酯-聚氨酯聚合物的预聚物,(b)与水结合形成含水预聚物分散体之后或过程中的预聚物,(c)一种或多种形成该预聚物的组分,(d)通过使该预聚物扩链形成的聚酯-聚氨酯的含水分散体,和(e)其结合中的至少一种结合。

[0006] 此外,本发明还提供制备该分散体的其它方法,其中在(a)在预聚物与水结合形成含水分散体之前用于形成该聚酯-聚氨酯聚合物的预聚物,(b)与水结合形成含水预聚物分散体之后或过程中的预聚物,(c)一种或多种形成该预聚物的组分,和(d)其结合的至少一种的存在下将包括粒子和/或粒子尺寸大于基本分散的纳米粒子的聚集体形式的质子清除剂的初步材料粉碎。

[0007] 附图简要说明

[0008] 本发明通过参考下列附图将更容易理解。

[0009] 图 1A, 1B 和 1C 是下列实施例 2 中制备的聚酯聚氨酯膜的显微照片。

[0010] 图 2A 和 2B 是 Omya XC-6600-34CaCO<sub>3</sub> 的显微照片

[0011] 图 3 是各种氮 BET 表面积(以 m<sup>2</sup>/g 计)的 CaCO<sub>3</sub> 的拉伸强度和断裂伸长率的曲线图。

[0012] 发明概述

[0013] 描述了聚氨酯组合物,其具有比现有技术聚氨酯组合物改善的水解稳定性。基于聚酯大分子二醇的聚氨酯易于水解是公知的。改善产品的水解稳定性是因为存在高度分散形式的具有相当表面积(增加质子清除剂捕获质子的可能性,在其导致聚氨酯的聚酯部分的水解链断开之前)的质子清除剂。聚氨酯的形式可以是薄膜,涂层或成型的制品。质子清除剂优选无机碳酸盐例如碳酸钙。如果质子清除剂的聚集体相对于光的波长足够小,则聚氨酯组合物对于可见光将是基本透明的。如果质子清除剂,例如碳酸钙,由松散聚集的初级微晶(其重均直径为 5-100 纳米)构成,它将具有高表面积(例如 > 40m<sup>2</sup>/g),从而在捕捉质子时非常有效。

[0014] 发明详述

[0015] 定义

[0016] 在本文中，“质子清除剂”和“酸清除剂”应理解为彼此具有相同意思。

[0017] 此外，“含水”和“水”应理解为彼此具有相同意思。

[0018] 此外，“聚氨酯”是通称，用于描述包括低聚物（例如预聚物）在内的聚合物，其含有尿烷基，即  $-O-C(=O)-NH-$ ，无论其如何获得。公知的，该聚氨酯可包含其它基团，例如脲，脲基甲酸酯，缩二脲，碳化二亚胺，噁唑烷基，异氰尿酸酯 (isocynaurate)，脲二酮 (uretdione)，醇，胺，酰肼，硅氧烷，硅烷，酮，烯烃等，除尿烷基之外。

[0019] “Wt. %”表示每 100 重量份聚合物的单体重量份数，或每 100 重量份含组分的组合物或材料中组分的重量份数。

[0020] “含水介质”表示含显著量水的组合物。它也可包含其它组分。

[0021] “最终聚氨酯产品”指本发明的含水分散体产品中的聚氨酯形式。如果聚氨酯预聚物任选地扩链，则最终聚氨酯产品是该扩链的聚合物。如果聚氨酯预聚物没有扩链，则最终聚氨酯产品是预聚物本身。

[0022] “基本无水”指组合物形成时没有特意添加任何明显数量的水，例如约 2wt% 或更少。通过从硅石的含水分散体中排水和然后向有机组分添加硅石而制备的组合物是在基本无水的条件下形成，尽管少量水作为来自硅石的杂质可能存在。通过向有机组分添加高浓度的硅石分散体而制备的组合物不是在基本无水的条件下形成。而且，“基本无水”不是指结晶水。

[0023] 涉及分散体的“基本无表面活性剂”和“基本无残留表面活性剂”是指分散体制备时没有特意包括表面活性剂用于悬浮或分散该分散体的分散相。

[0024] 热塑性聚酯聚氨酯

[0025] 本发明包括使用质子清除剂的基本分散的纳米粒子（指质子清除剂的初级微晶或粒子和 / 或质子清除剂的聚集体）以增强在聚氨酯聚合物或预聚物中含聚酯片段的热塑性聚氨酯的耐水性（水解稳定性）。热塑性聚氨酯由与刚好下面所述水性聚酯聚氨酯（水中的聚氨酯分散体）相同的组分制备，但是典型地热塑性聚氨酯具有极少或没有增强水分散性的化合物。在一个实施方式中，水解稳定的聚氨酯是热塑性聚氨酯。制备和使用热塑性聚氨酯的技术是公知的，例如 US 6777466 B2 和 J. K. Backus 等人在聚合物科学和工程百科全书，第 13 卷，H F. Mark 等人，Ed, pp. 243-303 (1988) 的“聚氨酯”中描述，其全部内容作为参考并入本文。

[0026] 水性聚酯聚氨酯

[0027] 本发明在一个实施方式中涉及聚酯聚氨酯，所述聚酯聚氨酯衍生自含水分散体和所述聚酯聚氨酯，当干燥和固化时，制得固态的含聚酯片段的硬质聚氨酯产品，所述产品可以是韧性的，和取决于存在的其它组分（例如没有  $TiO_2$  或其它颜料），可以是透明的。

[0028] 聚氨酯通常由以下的三种主要组分一起反应制备：大分子二醇或类似物，二异氰酸酯和任选的扩链剂例如短链二醇和多元醇，二胺和多胺等。其中大分子二醇是聚醚、烃或聚碳酸酯的聚氨酯对于因水解而降解的抵抗力优于大分子二醇是聚酯的时候。相反，聚酯聚氨酯的抵抗力低。见 Leonard Pinchuk 的 US 专利 No. 5133742，其全部文本作为参考并入本文。在许多应用中，聚酯片段的水解不稳定性是致命的缺点。例子包括必须经受多次洗涤循环和 / 或湿润环境的织物，暴露于雨中的户外涂层，水下涂层等。

[0029] 一些聚氨酯可以采用含水分散体的形式获得。如果是，它通常在聚合物骨架中包

括至少一种“增强水分散性的化合物”(即共聚单体),其有助于通过减少界面张力和使分散相稳定化而不聚集从而使聚合物分散于含水介质。二羟甲基丙酸通常用于该用途,尽管其它类似化合物也可以使用。

[0030] 该水性聚氨酯是公知的,例如在 US6576702 中描述,其全部文本作为参考并入本文。它们的制备可以通过如下方式进行:使(1)至少一种多异氰酸酯;(2)至少一种大分子二醇及类似物;和(3)至少一种增强水分散性的化合物反应以形成异氰酸酯封端的预聚物,该预聚物然后任选地通过与(4)至少一种中和剂反应而中和,和然后分散于(5)水中以形成含水预聚物分散体。该分散体可以就此使用,以形成韧性透明的涂层和其它产品。或者,该分散体可以进行处理使预聚物扩链而形成更复杂的聚氨酯,例如,通过与(6)水或(7)具有两个或更多个伯和/或仲胺基团的胺反应。然后这样形成的聚(氨酯-脲)可用于形成韧性透明的涂层和其它产品。

[0031] 本发明可适用于任何这样的水性聚氨酯,其中非显著部分的大分子二醇(或类似物)组分由包括至少一个酯键的化合物构成。为了方便,这些化合物在下文中称作“含酯的多官能异氰酸酯反应性化合物”。如上所述,由这些含酯的聚氨酯聚合物和预聚物制备的固态产品通常比它们的聚醚和聚碳酸酯的相应产品更容易因水解而降解。根据本发明,通过在聚合物中混入基本分散的纳米粒子质子清除剂克服了该降解问题。

[0032] 本质上任何目前已经使用的或将来可能使用的制备水性聚酯聚氨酯的组分都可以用于制备本发明的水性聚酯聚氨酯聚合物和预聚物。例子包括下列物质:

[0033] (i) 多异氰酸酯

[0034] 适合的多异氰酸酯每分子具有平均约 2 个或更多异氰酸酯基团,优选平均约 2 至约 4 个异氰酸酯基团,包括脂肪族的,环脂肪族的,芳脂肪族的,芳香族的,和杂环的多异氰酸酯,以及其低聚产物,单独或以两种或多种的混合物使用。更优选是二异氰酸酯。

[0035] 适合的脂肪族多异氰酸酯的具体实例包括具有 5 至 20 碳原子的  $\alpha, \omega$ -亚烷基二异氰酸酯,例如六亚甲基-1,6-二异氰酸酯,1,12-十二烷二异氰酸酯,2,2,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯,2,4,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯,2-甲基-1,5-五亚甲基二异氰酸酯等。具有少于 5 碳原子的多异氰酸酯也可以使用,但不优选,这是因为其高挥发性和毒性。优选的脂肪族多异氰酸酯包括六亚甲基-1,6-二异氰酸酯,2,2,4-三甲基-六亚甲基-二异氰酸酯,和 2,4,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯。

[0036] 适合的环脂肪族多异氰酸酯的具体实例包括二环己基甲烷二异氰酸酯,(从 Bayer Corporation 以 Desmodur<sup>TM</sup> 购得),异佛尔酮二异氰酸酯,1,4-环己烷二异氰酸酯,1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷等。优选的环脂肪族多异氰酸酯包括二环己基甲烷二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯。

[0037] 适合的芳脂肪族多异氰酸酯的具体实例包括间-四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯,对-四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯,1,4-亚二甲苯基二异氰酸酯,1,3-亚二甲苯基二异氰酸酯等。优选的芳脂肪族多异氰酸酯为四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯。

[0038] 适合的芳香族多异氰酸酯的例子包括 4,4'-二苯基亚甲基二异氰酸酯,甲苯二异氰酸酯,其异构体,萘二异氰酸酯等。优选的芳香族多异氰酸酯包括 4,4'-二苯基亚甲基二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯。

[0039] 适合的杂环异氰酸酯的例子包括 5,5'-亚甲基双糠基异氰酸酯和 5,5'-亚异

丙基双糠基异氰酸酯。

[0040] (ii) 含酯的多官能异氰酸酯反应性化合物

[0041] 包括 (1) 至少两个官能团,其每一个都能与异氰酸酯基团反应形成尿烷键,和 (2) 在这些官能团中至少两个之间的酯键的任何化合物 (“含酯的多官能异氰酸酯反应性化合物”) 都可用于制备本发明的水性聚酯聚氨酯。在本文中,“之间”表示在该化合物中酯和多官能异氰酸酯反应性部分的分布方式使得酯键的断裂将导致化合物分成至少两个不同的片段,其各自带有异氰酸酯反应性部分 (或由该部分形成的尿烷键)。

[0042] 本发明中最普遍的含酯的多官能异氰酸酯反应性化合物为聚酯多元醇,其包括醇酸和磷酸的酯。通过有机多羧酸或其酸酐与化学计量过量的二醇或多种二醇的反应制备的酯化产物特别令人感兴趣的。适合用于本发明的合适多元醇的例子包括聚(己二酸二醇酯),聚(对苯二甲酸乙二醇酯)多元醇,聚己内酯多元醇,醇酸多元醇,邻苯二甲酸类多元醇,磺化和磷酸化多元醇等,及其混合物。

[0043] 除了磷酯 ( $O = P(OR)_2R$ ) 基团外,多元醇还可以包含下列基团:亚次磷酯 ( $P(OR)_2R_2$ ),亚磷酯 ( $P(OR)_2R$ ),亚磷酸酯 ( $P(OR)_3$ ),次磷酯 ( $O = P(OR)_2R$ ),磷酸酯  $-O = P(OR)_3$  基团。

[0044] 适合的含磷多元醇的例子包括 ICL Industrial Products 的 Fyroltex HP, Fyrol 6 和 Fyrol PNX 及类似多元醇。

[0045] 用于制备这些聚酯多元醇的二醇包括亚烷基二醇,例如乙二醇,1,2-和 1,3-丙二醇,1,2-,1,3-,1,4-和 2,3-丁二醇,己二醇,新戊二醇,1,6-己二醇,1,8-辛二醇,和其它二醇例如双酚-A,环己烷二醇,环己烷二甲醇(1,4-双羟基甲基环己烷),2-甲基-1,3-丙二醇,2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇,二乙二醇,三乙二醇,四乙二醇,聚乙二醇,二丙二醇,聚丙二醇,二丁二醇,聚丁二醇,二聚体二醇(dimerate diol),羟基化双酚,聚醚二醇,卤化二醇等,及其混合物。优选的二醇包括乙二醇,二乙二醇,丁二醇,己二醇和新戊二醇。

[0046] 用于制备该聚酯多元醇的适合的羧酸包括二羧酸和三羧酸和酸酐,例如马来酸,马来酸酐,琥珀酸,戊二酸,戊二酸酐,己二酸,辛二酸,庚二酸,壬二酸,癸二酸,氯菌酸,1,2,4-丁烷-三羧酸,酞酸,酞酸异构体,酞酸酐,富马酸,二聚脂肪酸例如油酸等,及其混合物。用于制备该聚酯多元醇的优选的多羧酸包括脂肪族的或芳香族的二元酸。

[0047] 特别优选的多元醇是聚酯多元醇,即含  $-C(=O)-O-$  基团的任意化合物。例子包括聚(己二酸丁二醇酯),己内酯,含酸多元醇,由己二醇、己二酸和间苯二甲酸制备的聚酯例如己烷己二酸酯间苯二甲酸酯聚酯,己二醇新戊二醇己二酸聚酯二醇,例如 Piothane 67-3000HNA(Panolam Industries) 和 Piothane 67-1000HNA;以及丙二醇马来酸酐己二酸聚酯二醇,例如 Piothane 50-1000PMA;和己二醇新戊二醇富马酸聚酯二醇,例如 Piothane 67-500HNF。其它优选聚酯二醇包括 Rucoflex™S1015-35, S1040-35 和 S-1040-110(Bayer Corporation)。

[0048] 除聚酯多元醇之外,在异氰酸酯反应性羟基之间包含至少一个酯键的其它多元醇也可以用作本发明的含酯的多官能异氰酸酯反应性化合物。例子包括以下类型的含酯多元醇:聚醚多元醇,聚碳酸酯多元醇,多羟基聚酯酰胺,含羟基的聚己内酯,含羟基的丙烯酸类聚合物,含羟基的环氧化物,多羟基聚碳酸酯,多羟基聚缩醛,多羟基聚硫醚,聚硅氧烷多元醇,乙氧基化的聚硅氧烷多元醇,聚丁二烯多元醇和氢化的聚丁二烯多元醇,聚异丁烯多元

醇,聚丙烯酸酯多元醇,卤化的聚酯和聚醚等,及其混合物。聚醚多元醇,聚碳酸酯多元醇,聚硅氧烷多元醇,和乙氧基化的聚硅氧烷多元醇是优选的。

[0049] 含酯的聚醚多元醇也可以用作本发明的含酯的多官能异氰酸酯反应性化合物。除酯键外,该化合物还包含 -C-O-C- 基团。其可以采用公知的方式通过如下物质的反应而获得:(A) 含反应性氢原子的起始化合物,例如水或用于制备聚酯多元醇的二醇,和 (B) 烯化氧,例如氧化乙烯,氧化丙烯,氧化丁烯,氧化苯乙烯,四氢呋喃,表氯醇等,及其混合物的反应。优选的聚醚包括聚(丙二醇),聚四氢呋喃,和聚(乙二醇)和聚(丙二醇)的共聚物。

[0050] 含酯的聚碳酸酯多元醇也可用作本发明的含酯的多官能异氰酸酯反应性化合物。除酯键外,该化合物还包括 -O-C(=O)-O- 基团。其可以通过例如以下物质的反应而:(A) 二醇例如 1,3-丙二醇,1,4-丁二醇,1,6-己二醇,二乙二醇,三乙二醇,四乙二醇等,及其混合物与 (B) 二芳基碳酸酯,例如二苯基碳酸酯或光气。脂肪族的和环脂肪族的聚碳酸酯多元醇也可以使用。

[0051] 用作本发明的含酯的多官能异氰酸酯反应性化合物的有用的含酯的多羟基聚缩醛包括可以通过 (A) 醛,例如甲醛等,和 (B) 二醇,例如二乙二醇,三乙二醇,乙氧基化的 4,4'-二羟基-二苯基二甲基甲烷,1,6-己二醇等的反应制备的化合物。聚缩醛也可以通过环乙缩醛的聚合制备。

[0052] 除上述含酯的多元醇外,用其它异氰酸酯反应性官能团封端的含酯化合物也可用于本发明的水性聚酯聚氨酯的配方。例子包括含酯的多硫醇,多胺,聚酯酰胺和聚酰胺,例如由 (A) 多元饱和及不饱和羧酸或其酸酐,和 (B) 多价饱和或不饱和氨基醇,二胺,多胺等,及其混合物的反应而获得的基本线性的缩合物。

[0053] 二胺和多胺是其中用于制备上述聚酯酰胺和聚酰胺的优选化合物。适合的二胺和多胺包括:1,2-二氨基乙烷,1,6-二氨基己烷,2-甲基-1,5-戊二胺,2,2,4-三甲基-1,6-己二胺,1,12-二氨基十二烷,2-氨基乙醇,2-[(2-氨基乙基)氨基]-乙醇,哌嗪,2,5-二甲基哌嗪,1-氨基-3-氨基乙基-3,5,5-三甲基-环己烷(异佛尔酮二胺或 IPDA),双-(4-氨基环己基)-甲烷,双-(4-氨基-3-甲基-环己基)-甲烷,1,4-二氨基环己烷,1,2-亚丙基二胺,胍,脲,氨基酸酰胍,氨基脲羧酸的酰胍,双-酰胍和双-氨基脲,二亚乙基三胺,三亚乙基四胺,四亚乙基五胺,五亚乙基六胺,N,N,N'-三-(2-氨基乙基)胺,N-(2-哌嗪乙基)-亚乙基二胺,N,N'-双-(2-氨基乙基)-哌嗪,N,N,N'-三-(2-氨基乙基)亚乙基二胺,N-[N-(2-氨基乙基)-2-氨基-乙基]-N'-(2-氨基乙基)哌嗪,N-(2-氨基乙基)-N'-(2-哌嗪乙基)-亚乙基二胺,N,N-双-(2-氨基乙基)-N-(2-哌嗪乙基)胺,N,N-双-(2-哌嗪乙基)-胺,聚亚乙基亚胺,亚氨基双丙基胺,胍,三聚氰胺,N-(2-氨基乙基)-1,3-丙烷二胺,3,3'-二氨基联苯胺,2,4,6-三氨基嘧啶,聚氧化乙烯胺,四亚丙基五胺,三亚丙基四胺,N,N-双-(6-氨基己基)胺,N,N'-双-(3-氨基丙基)亚乙基二胺,和 2,4-双-(4'-氨基苄基)-苯胺等,及其混合物。优选的二胺和多胺包括 1-氨基-3-氨基乙基-3,5,5-三甲基-环己烷(异佛尔酮二胺或 IPDA),双-(4-氨基环己基)-甲烷,双-(4-氨基-3-甲基环己基)-甲烷,亚乙基二胺,二亚乙基三胺,三亚乙基四胺,四亚乙基五胺,和五亚乙基六胺等,及其混合物。其它适合的二胺和多胺包括 Jeffamine™ D-2000 和 D-4000,其为胺封端的聚丙二醇,仅分子量不同,可以从 Huntsman Chemical Company 购得。

[0054] 用于制备本发明的水性含酯聚氨酯的含酯多官能异氰酸酯反应性化合物(例

如含酯的大分子二醇)通常是聚合物,因此其分子量至少约为 500 道尔顿,更典型的约 1000-10000 道尔顿,或甚至 1000-6000 道尔顿。当使用术语大分子二醇时,应理解该大分子二醇可每分子具有两个或更多个羟基(或其它异氰酸酯反应性基团)(即大分子二醇不限于仅两个异氰酸酯反应性基团)。该化合物的低分子量变种也可以使用,即数均分子量小于 500 道尔顿的化合物,例如脂肪族的,环脂肪族的和芳香族的含酯多元醇,尤其是二元醇,虽然大多数人认为较低分子量的二醇(例如低于 500 道尔顿分子量)是扩链剂。

[0055] (iii) 不含酯的多官能异氰酸酯反应性化合物

[0056] 本发明的水性聚酯聚氨酯还可以包括额外的不含任何酯键的多官能异氰酸酯反应性化合物作为任选组分。通常,上述相同的含酯的多官能异氰酸酯可用于此用途,区别在于该化合物不含或基本不含酯键。

[0057] 该类共聚单体的组包括低分子量化合物,典型地称为“扩链剂”。例子包括数均分子量低于约 500 道尔顿的低分子量多元醇和上述二醇,二胺和多胺。本文中的“多元醇”表示每分子具有平均约两个或更多羟基的任意产物。具体实例包括脂肪族的,环脂肪族的和芳香族的多醇,尤其是具有 2-20 碳原子、更典型的 2-10 碳原子的二醇,例如 1,4-丁二醇。聚酯多元醇中已知的可用作扩链剂的任意其它化合物也可以使用。

[0058] (iv) 增强水分散性的化合物

[0059] 聚氨酯通常为疏水的和非水分散的。因此,在本发明的聚氨酯聚合物和预聚物中任选地包括至少一种增强水分散性的化合物(即单体),其具有至少一个亲水的,离子的或潜在的离子基团,以帮助聚合物/预聚物分散在水中。典型地,这通过将带有至少一个亲水基团或可以变亲水的基团(例如通过化学改性例如中和)的化合物引入聚合物/预聚物链中实现。该化合物可以是非离子的,阴离子的,阳离子的或两性离子类或其混合物。例如,阴离子基团例如羧酸基团可以以非活性的形式引入预聚物中,然后通过成盐化合物活化,例如叔胺(下文将更完全地定义),以生成具有酸值约 1 至约 60mgKOH/克,典型地 1 至约 40,或甚至 10 至 35 或 12 至 30 或 14 至 25 的预聚物。其它增强水分散性的化合物也可以通过尿烷键或脲键反应进入预聚物骨架,包括侧支或末端的亲水性氧化乙烯或脲基单元。

[0060] 特别优选的增强水分散性的化合物为可以将羧基引入预聚物的那些。通常,其衍生自具有通式  $(HO)_xQ(COOH)_y$  的羟基-羧酸,其中 Q 是含有 1 至 12 碳原子的直链或支链烃基,x 和 y 为 1 至 3。该羟基-羧酸的例子包括二羟甲基丙酸(DMPA),二羟甲基丁酸(DMBA),柠檬酸,酒石酸,乙醇酸,乳酸,苹果酸,二羟基苹果酸,二羟基酒石酸等,及其混合物。二羟基羧酸是更优选的,二羟基丙酸(DMPA)和二羟甲基丁酸(DMBA)是最优选的。

[0061] 特别优选的增强水分散性的化合物的另一个组为侧链亲水性单体。部分例子包括烯化氧聚合物和共聚物,其中烯化氧基团具有 2-10 碳原子,例如 US 专利 No. 6897281 所示,其公开内容作为参考并入本文。

[0062] 增强水分散性的化合物可以赋予聚氨酯阳离子特性。阳离子聚氨酯包含位于或附于骨架上的阳离子中心。该阳离子中心包括铵,膦鎓和铈基团。该基团可以采用离子形式聚合入骨架中,或任选地,其可以通过相应的氮、磷和硫部分的后中和或后季铵化生成。上述基团的结合以及其与非离子稳定的结合都可以使用。胺的例子包括 N-甲基二乙醇胺和氨基醇(可从 Huntsman 按照 **Jeffcat**<sup>®</sup> 商品名 DPA, ZF-10, Z-110, ZR-50 及类似的商品名获得)。其可以用有效的任意酸制成盐。酸的例子包括盐酸,硫酸,醋酸,磷酸,硝酸,高氯

酸,柠檬酸,酒石酸,氯乙酸,丙烯酸,甲基丙烯酸,衣康酸,马来酸,2-羧基乙基丙烯酸酯及其它。季铵化剂包括氯代甲烷,氯代乙烷,烷基卤化物,苄基氯,溴代甲烷,溴代乙烷,苄基溴,硫酸二甲酯,硫酸二乙酯,高氯酸等。季铵化的二醇的例子包括氯化二甲基二乙醇铵和N,N-二甲基-双(羟乙基)季铵甲烷磺酸盐。阳离子特性可以通过其它聚合反应赋予,例如环氧季铵化合物与DMPA的羧基的反应。

[0063] 其它适合的增强水分散性的化合物包括巯基乙酸,2,6-二羟基苯甲酸,硫代间苯二甲酸,聚乙二醇等,及其混合物。

[0064] 尽管使用增强水分散性的化合物是优选的,但是可以在没有它们而通过使用高剪切分散的方法和通过表面活性剂稳定来制备本发明的分散体。

[0065] 用于预聚物的扩链剂

[0066] 作为用于预聚物的扩链剂,具有平均约2或更多羟基的有机多元醇,数均分子量低于约500g/mol的多元醇,及其混合物的至少一种是适合用于本发明的。用作扩链剂的适合的二醇为与所述用于制备聚酯多元醇的单体相同的那些,且列于上文。数均分子量低于约500g/mol的聚酯多元醇也可以用作预聚物的扩链剂。在一些情形中,也可以使用下述的胺作为分散体的扩链剂。

[0067] 用于分散体的扩链剂

[0068] 如果需要,可以原样使用上述制备的含水纳米粒子/预聚物复合材料粒子分散体。或者,其可以扩链将复合材料粒子中的预聚物转化为更复杂的聚氨酯例如聚(氨酯-脲)。

[0069] 作为扩链剂,水、具有平均约2或更多个伯和/或仲胺基团的无机或有机多胺、多元醇,或其结合的至少一种是适合用于本发明的。用作扩链剂的适合的有机胺包括上述所列的胺,以及二亚乙基三胺(DETA),亚乙基二胺(EDA),间亚二甲苯基二胺(MXDA),氨基乙基乙醇胺(AEEA),2-甲基戊烷二胺等,及其混合物。其它适合用于本发明的为亚丙基二胺,亚丁基二胺,六亚甲基二胺,亚环己基二胺,亚苯基二胺,苯亚甲基二胺,3,3-二氯代对二氨基联苯(3,3-dichlorobenzidine),4,4'-亚甲基-双-(2-氯代苯胺),3,3-二氯代-4,4-二氨基二苯基甲烷,磺化的伯和/或仲胺等,及其混合物。适合的无机胺包括胍,取代的胍,和胍反应产物等,及其混合物。适合的多元醇包括具有2至12碳原子,优选2至8碳原子的那些,例如乙二醇,二乙二醇,新戊二醇,丁二醇,己二醇等及其混合物。适合的脲包括脲和其衍生物等,及其混合物。胍是优选的并且是最优选用作水中的溶液。扩链剂的用量典型地为约0.5至约1.1当量,基于可获得的异氰酸酯。

[0070] (iv) 具有至少一个可交联官能团的化合物

[0071] 如果需要,还可以将具有至少一个可交联官能团的化合物混入本发明的聚氨酯预聚物中。任选的化合物的例子包括具有羧基,羰基,胺基,羟基,环氧基,乙酰乙酰氧基,烯属的和酰胍基,封闭的异氰酸酯等,及这些基团的混合物,和保护形式的相同基团(能从其衍生物返回成源基团)的那些。

[0072] 提供可交联性的其它适合的化合物包括巯基乙酸,2,6-二羟基苯甲酸等,及其混合物。

[0073] (v) 催化剂

[0074] 如果需要预聚物的形成可以不使用催化剂,但是在某些情形中优选使用催化剂。

适合的催化剂的例子包括辛酸亚锡,二丁基锡二月桂酯,和叔胺化合物例如三乙基胺和双-(二甲基氨基乙基)醚,吗啉化合物例如 $\beta, \beta$ -二吗啉二乙基醚,羧酸铋,羧酸铟,氯化铁(III),辛酸钾,醋酸钾和King Industries的钨催化剂**K-KAT**<sup>®</sup>XC-9213和**K-KAT**<sup>®</sup>6212。

[0075] 一些胺催化剂可以永久地引入聚氨酯的骨架中。这些包括N-甲基二乙醇胺,N-乙基二乙醇胺,3-二甲基氨基-1,2-丙二醇,N,N-双(2-羟基乙基)异烟碱酰胺(BI N),购自Huntsman的**JEFFCAT**<sup>®</sup>DPA、**JEFFCAT**<sup>®</sup>ZF-10、**JEFFCAT**<sup>®</sup>ZR-50、**JEFFCAT**<sup>®</sup>Z-110等。优选的催化剂为Air Products的**DABCO**<sup>®</sup>(二偶氮二环[2.2.2]辛烷),2-乙基己酸和辛酸亚锡的混合物,例如购自Elf Atochem North America的**FASCAT**<sup>®</sup>2003,购自Huntsman的**JEFFCAT**<sup>®</sup>DPA和购自King Industries的**K-KAT**XC-9213。

[0076] (vi) 异氰酸酯封端剂

[0077] 几类化合物可用作封端(也称作保护或遮蔽)剂。其功能是临时保护异氰酸酯基以避免不希望的反应。封端剂的主要要求是其与异氰酸酯的反应是可逆的。当逆向反应时,再生异氰酸酯基并可用于进一步的反应。逆反应可由物理或化学方式触发,例如升高温度,辐射,真空,催化剂,具有活性氢的化合物,或其结合。

[0078] 封端剂的例子包括脞,酚,醇,内酰胺,咪唑,吡唑,酸,硫醇,酰亚胺,仲胺,亚硫酸酯,乙酰醋酸酯和丙二酸的衍生物。

[0079] 脞通常是优选的,但可以部分地或完全被其它封端剂取代。脞可以由通式 $CRR' = NOH$ 表示,其中R和R'可以独立地为H或 $C_nH_{2n+1}$ ,R和R'还可以包含环脂肪族的、芳香族的基团,和具有杂原子的基团,包括杂环基团。脞可以是醛脞,当R和R'中一个或全部是氢时,或者是酮脞,当R和R'是烃基时。醛脞的例子包括甲醛脞,乙醛脞,丙醛脞,丁醛脞,苯甲醛脞等。酮脞的例子包括丙酮脞,丁酮脞,环己酮脞,苯乙酮脞等。

[0080] 其它优选的封端剂包括内酰胺,仲和叔醇,吡唑及其混合物。其它适合的封端剂的部分具体实例包括丙二酸二甲酯,三唑,己内酰胺,酚,二甲基吡唑,二丁基胺,二异丙基胺,叔丁醇,环己醇,和异丙醇。如果需要逐步反应,也可以使用两种或多种封端剂的混合物,特别是在不同温度下解封的封端剂的混合物。

[0081] 解封端可以发生在扩链过程中或聚合物干燥和/或固化过程中。通常优选使用干燥或固化过程中可以从聚合物中蒸发掉的封端剂。在该情形中,低分子量脞例如丙酮脞,丁酮脞,丁醛脞等是优选的。

[0082] (vii) 组分比例

[0083] 通常,本发明制备的预聚物是异氰酸酯封端的。为此,预聚物中多异氰酸酯对多官能异氰酸酯反应性化合物(包括含酯的和不含酯的)的比率典型地为约1.3/1至约2.5/1,优选约1.5/1至约2.1/1,和更优选约1.7/1至约2/1,基于当量基础。在本文中,“当量基础”表示多异氰酸酯的反应性异氰酸酯结构部分的总数目对多官能异氰酸酯反应性化合物或多种化合物的反应性异氰酸酯结构部分的总数目。在其它情形中,制备的预聚物可以让所有异氰酸酯基反应掉。在该情形中,使用的异氰酸酯反应性化合物对异氰酸酯化学计量过量。

[0084] 在本发明的许多实施方式中,多官能异氰酸酯反应性化合物组分将完全由一种或多种上述含酯的多官能异氰酸酯反应性化合物组成。在其它实施方式中,基于当量基础的

多官能异氰酸酯反应性化合物组分的 $\leq 50\%$ ，更典型的 $\leq 40\%$ ， $\leq 30\%$ ， $\leq 20\%$ 或甚至 $\leq 10\%$ 可以由一种或多种不含酯的多官能异氰酸酯反应性化合物组成。其中多官能异氰酸酯反应性化合物组分基础的 $\geq 10\%$ ， $\geq 20\%$ ， $\geq 30\%$ 甚至 $\geq 40\%$ 为不含酯的实施方式是可以预期的。在其它实施方式中，多官能异氰酸酯反应性化合物组分（大分子二醇）基础的 $\geq 10\%$ ， $\geq 20\%$ ， $\geq 30\%$ ， $\geq 40\%$ ， $\geq 50\%$ ， $\geq 60\%$ 甚至 $\geq 75\%$ 是含酯的组分。

[0085] 预聚合物中任选的增强水分散性的化合物的典型用量取决于其性质，和对于非离子化合物可以高达约 70wt%，对于离子的或潜在离子的化合物典型地约 1wt% 至约 30wt%，和特别地约 2wt% 至约 10wt%，基于预聚合物的总重量。见我们的 US 专利 No. 6897281，其全部公开内容作为参考并入本文。

[0086] 预聚合物中任选的具有可交联官能团的化合物的用量典型地高达约 1 毫当量，优选约 0.05 至约 0.5 毫当量，和更优选约 0.1 至约 0.3 毫当量，基于干重基础的每克最终聚氨酯。

[0087] 如果使用，用于形成预聚合物的催化剂的用量典型地为预聚合物反应物总重量的约 5 至约 200ppm。

[0088] 形成含水分散体

[0089] 本发明的聚酯聚氨酯预聚合物以常规方式形成，例如将上述组分混合然后将其反应，持续一段适合的时间，通常伴随适合的搅拌。之后，将就此形成的预聚合物（通常是浆液形式）以常规方式转化为含水分散体，例如在适合的搅拌下将预聚合物和水混合。如果需要，可以包括任选的乳化剂（表面活性剂）。如果使用溶液聚合，如果需要可以将溶剂和其它可挥发组分任选地从最终分散体中蒸馏掉。

[0090] 在继续讨论优选的方法之前，应指出其它方法也可以用于制备本发明的聚氨酯分散体，包括不限于下列：

[0091] 1. 通过剪切力以及乳化剂（外部乳化剂例如表面活性剂，或具有阴离子和 / 或阳离子基作为聚氨酯骨架侧链部分和 / 或聚氨酯骨架端基的内部乳化剂）分散预聚合物。

[0092] 2. 丙酮法。在丙酮、MEK 和 / 或其它极性溶剂（非反应性的并且易于蒸馏的）的存在或不存在下形成预聚合物。如果必要在所述溶剂中进一步稀释预聚合物，并用活性含氢化合物扩链。将水加入扩链的聚氨酯，并把溶剂蒸馏掉。该方法的一个变化是在该分散体进入水中之后进行扩链。

[0093] 3. 熔融分散法。形成异氰酸酯封端的预聚合物，然后与过量的氨或脲反应形成具有封端脲或缩二脲基团的低分子量低聚物。将该低聚物分散在水中并通过缩二脲基团与甲醛的羟甲基化反应扩链。

[0094] 4. 甲酮连氮和酮亚胺法。将肼或二胺与酮反应形成甲酮连氮或酮亚胺。将其加入预聚合物，并保持对异氰酸酯的惰性。当预聚合物分散于水中，释放肼或二胺，在形成分散体的同时进行扩链。

[0095] 5. 连续法聚合。形成异氰酸酯封端的预聚合物。通过高剪切混料头泵送该预聚合物并分散于水中，然后在所述混料头扩链，或在所述混料头同时分散和扩链。这通过由预聚合物（或中和的预聚合物），任选的中和剂，水，和任选的扩链剂和 / 或表面活性剂构成的多线料流实现。

[0096] 6. 逆进料法。在搅拌下将水和任选的中和剂和 / 或扩链剂胺注入预聚合物中。在水

和 / 或二胺扩链剂加入之前可以中和预聚物。

[0097] 在本发明的一个实施方式中,其中预聚物包括足够多的增强水分散性的化合物以形成稳定的分散体,无需加入乳化剂(表面活性剂),如果需要分散体的制备可以无需该化合物,即基本不含表面活性剂。该方法的优点是由聚氨酯形成的涂层或其它产品显示出较低的水敏感性,较好的成膜性,较低的发泡以及减少霉菌、细菌等的生长。

[0098] 在预聚物包括具有羧基侧链的增强水分散性的化合物的情形中,可以通过将羧基转化成羧酸根阴离子来中和羧基以增强预聚物的水分散性。

[0099] 用于此用途的适合的中和剂包括叔胺,金属氢氧化物,氢氧化铵,磷化氢,和其它本领域技术人员公知的试剂。叔胺和氢氧化铵是优选的,例如三乙基胺(TEA),二甲基乙醇胺(DMEA),N-甲基吗啉等,及其混合物。应意识到伯或仲胺也可以用于代替叔胺,如果它们是足够受阻的以避免妨碍扩链过程。

[0100] 以上述方式获得的含水聚酯聚氨酯预聚物,无论是否中和,都可原样使用提供涂层,薄膜和其它固态聚氨酯产品。此外或者可选地,该分散体可以用常规方式处理以使其中的预聚物扩链形成聚(氨酯-脲)。为此,可以使用水,具有两个或更多伯和 / 或仲胺基的无机和 / 或有机多胺,多元醇,或其混合物。用作扩链剂适合的有机胺包括二亚乙基三胺(DETA),亚乙基二胺(EDA),间亚二甲苯基二胺(MXDA),氨基乙基乙醇胺(AEEA),2-甲基戊烷二胺等及其混合物。其它适合用于本发明的为亚丙基二胺,亚丁基二胺,六亚甲基二胺,环亚己基二胺,亚苯基二胺,苯亚甲基二胺,3,3-二氯对二氨基联苯,4,4'-亚甲基-双-(2-氯苯胺),3,3-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷,磺化的伯和 / 或仲胺等,及其混合物。适合的无机胺包括胍,取代的胍,和胍反应产物等,及其混合物。适合的多元醇包括具有2至12碳原子,优选2至8碳原子的那些,例如乙二醇,二乙二醇,新戊二醇,丁二醇,己二醇等,及其混合物。胍和乙二醇是优选的,并最优选用作水中的溶液。扩链剂的用量典型地为约0.5至约1.1当量,基于可获得的异氰酸酯。

[0101] 用该方式获得的含水聚酯聚氨酯分散体可以“原样”使用以提供涂层,薄膜和其它固态聚氨酯产品。

[0102] 纳米粒子质子清除剂

[0103] 根据本发明,已经发现通过向聚合物混入基本分散的纳米粒子(指聚集体和 / 或最终粒子 / 微晶)质子清除剂能基本完全消除聚酯聚氨酯因水解而易于产生的降解。

[0104] 已知当在固体、液体和 / 或气体介质中对其曝露时,某些材料与质子(即氢离子)反应,结合到该质子,或另外捕集该质子。碳酸钙是好的例子,以及其它碱和碱土金属的碳酸盐,即 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BeCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  和  $\text{RaCO}_3$ 。可以捕捉质子的碳酸盐的其它例子包括 $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg(I)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Bi(III)}$  的碳酸盐。

[0105] 碳酸钙的通式为 $\text{CaCO}_3$ 。它是整个世界的岩石的普遍存在的物质,并且是海洋生物,蜗牛,珍珠和蛋壳的壳的主要组分。碳酸钙在自然界作为下列矿物和岩石被发现:霏石,方解石,六方碳酸钙,或( $\mu\text{-CaCO}_3$ ),白垩,石灰石,大理石,钙华。工业中所用的绝大多数碳酸钙通过采矿和采石提取。纯的碳酸钙(例如用于食品或制药用途)可以从纯的采石源(通常为大理石)制备。磨碎的碳酸钙(GCC)通过对天然碳酸钙岩石(大理石,石灰石和白垩)的机械研磨制备。颜料配方中的GCC以低成本提供良好的流变性和高亮度。或者,将原生的碳酸钙锻造成氧化钙(生石灰)。加入水得到氢氧化钙,然后将二氧化碳通过该溶液

沉淀所需的碳酸钙,也称作沉淀碳酸钙(PCC)。该方法制备非常纯的碳酸钙晶体。晶体可以切削成各种不同的形状和尺寸,这取决于所用的特定反应方法。三种主要的PCC晶体形状为霰石,菱形,和偏三角面体。在每个晶体类型中,PCC方法能控制平均粒径,尺寸分布和表面积。在全世界的造纸工业中,沉淀碳酸钙用作矿物颜料。因其高亮度和光散射特性而用于纸张填充和涂布应用。

[0106] 捕捉质子的无机化合物的其它例子包括Ba,Ca,Mg,Al,Cr(III),Fe(II),Fe(III),Mn(II),Zn,Ag,Cu(II),Pb(II)的硅酸盐;Fe(II),Mn(II),Zn,Ag,Hg(I),Hg(II),Cu(II),Pb(II),Bi(III),Sn(II)的硫化物;上述金属的氧化物和氢氧化物;和羟磷灰石,其是钙磷灰石的天然矿物形式。

[0107] 捕捉质子的有机化合物的例子包括1,8-双-(二甲基氨基)萘,1,8-双(六甲基三氨基磷嗪基(phosphazenylyl))萘和2,6-二叔丁基吡啶。

[0108] 上述清除剂的任意混合物都可以使用。

[0109] 根据本发明,已经发现该质子清除剂物质形式将基本减少或甚至完全消除聚酯聚氨酯因水解而易于产生的降解,并且不会显著使聚合物浑浊,只要其以基本分散的纳米粒子和/或高面积的形式混入聚合物中。

[0110] 关于此,商购获得的纳米粒子典型的为粉末或分散体,包括含水的和有机的两者。尽管该产品中单个/初级( $\text{CaCO}_3$ 的微晶)粒子可以是纳米级的,但是该粒子通常结合成较大的聚集体,其中纳米粒子通常在三维空间上相互相对封闭地包裹。因此,当该纳米粒子粉末和分散体用于制备含纳米粒子的聚合物时,纳米粒子仍保持较大聚集体的形式。换句话说,纳米粒子没有基本分散在聚合物基体中。根据本发明,已经发现质子清除剂纳米粒子将基本减少或甚至完全消除聚酯聚氨酯因水解而易于产生的降解,只要其以基本分散的纳米粒子和/或高面积的形式混入最终形成的聚合物基体中。

[0111] 在本文中,“基本分散”表示,尽管单个的纳米粒子可能没有完全与其它粒子分离,但是其也没有相互封闭地包裹。该排列的例子示于图1A,1B和1C,其为下列实施例1-5的含纳米粒子的聚酯聚氨酯产物的显微照相。如这些图所示,在该产物中单个的纳米粒子松散地排列成小的,基本线性的,“蛇形”聚集体,均匀分布于聚合物本体中,该“蛇形”聚集体典型地含 $\leq 100$ ,更典型地 $\leq 50$ , $\leq 40$ , $\leq 30$ 或甚至 $\leq 20$ 个纳米粒子。如这些图片进一步所示,尽管“蛇”中的单个纳米粒子可能接触相同蛇中的相邻纳米粒子,但是该“蛇”彼此分开。因此,各个纳米粒子的表面积,除了接触相同蛇中相邻纳米粒子的地方,是直接接触聚合物基体的。该结构可以预期具有高的氮BET表面积。

[0112] 基本分散的但是具有高表面积(例如 $41\text{m}^2/\text{g}$ )松散聚集的另一个例子见图2A和2B。购自Omya的Omya XC-6600-34的初级纳米微晶形成各种形状和尺寸的絮片,并且表面的绝大部分曝露于其进入的基体中。从该透视图看出,最有效的絮凝形式是粒子串或链。这种排列成较大絮凝状的粒子会使得纳米复合材料有一些浑浊,但仍然有效地阻止酯的水解,这是因为纳米粒子表面积的大部分曝露于基体。

[0113] 该排列正好与常规制备的纳米粒子的较大聚集体的结构(其中纳米粒子在所有三维空间上相对封闭地包裹)相反。因此,这些较大的聚集体典型地含有许多纳米粒子,例如1000或更多,它们排列在多个层中,由此聚集体的长度、宽度和厚度典型地为单个纳米粒子直径的很多倍。在该排列中,各个纳米粒子绝大部分的表面积因聚集体中的其它纳米

粒子而没有接触到聚合物基体。相反,图 1A,1B 和 1C 的“蛇形”聚集体的宽度和厚度通常与单个纳米粒子的直径相同,或者可能两倍于纳米粒子直径,因为聚集体为“蛇形”结构。其结果是,该聚集体中的各个纳米粒子的绝大部分表面积是开放的并且可以与聚合物基体接触。这使得这种绝大部分开放的表面积能有效捕捉聚合物基体中游离的质子(氢离子),从而使聚酯聚氨酯聚合物稳定基本完全不受水解而降解。

[0114] 不限制本发明的范围,我们假定本发明的长的,蛇形纳米粒子聚集体散射光比常规纳米粒子聚集体(其本质上立体得多,即其尺寸在所有三维空间上比较均匀)少很多。这是因为散射光的强度与垂直于光方向的平面上的粒子投影表面积是成比例的。对于同轴的粒子所有的投影大约相同,而对于本发明的长的,蛇形的纳米粒子聚集体,三维中的二维中的投影是可忽略的。我们推测该现象可能是本发明纳米粒子/聚酯聚氨酯复合材料极少浑浊且高清晰度的原因。

[0115] 如本申请后面的解释,表面积增加反比于最终粒子/微晶直径(例如表面积理论上每增加 10,最终粒子尺寸降低 10)。因此,希望取得非常小的最终粒子/微晶尺寸,因为据信表面积对于每克质子清除剂捕捉质子的能力获得最大化方面是非常重要的。粒子尺寸是难以理解的,因而需要使用同一的术语定义粒子尺寸。在质子清除剂的该讨论中,我们使用重均粒径来定义最终粒子/微晶的尺寸。如果知道密度,重量和体积平均值是可以相互转化的。通常有一个粒径的分布。当我们提及粒径时,我们优选是至少 50 重量百分比( $D_{50}$ )的粒子小于规定直径(平均每个粒子的 x, y 和 z 方向)。在另一个范围中,我们会规定至少 90 重量百分比( $D_{90}$ )的粒子小于规定直径。初级粒子或微晶的所有直径将通过透射电子显微镜(TEM)测量并基于 TEM 图像计算。

[0116] 在一个实施方式中,其中最终粒子/微晶直径较小,希望  $D_{50}$  低于 1 微米,更希望低于 500nm,更希望低于 100nm,并优选低于 50nm。在一个相似的实施方式中,希望  $D_{90}$  低于 1 微米,更希望低于 500nm,更希望低于 100nm,并优选低于 50nm。在一个实施方式中,氮 BET 表面积大于  $20\text{m}^2/\text{g}$ ;更希望大于  $30\text{m}^2/\text{g}$ ;更希望大于  $35\text{m}^2/\text{g}$ ;并优选约  $40\text{m}^2/\text{g}$  或更大。

[0117] 还应理解,在本发明纳米复合材料中质子清除剂纳米粒子的表面和该复合材料的聚酯-聚氨酯聚合物或形成该聚合物的预聚物的至少一部分组分之间可发生一个或多个化学反应,例如异氰酸酯与纳米粒子表面上羟基的反应。为此,如果需要,该质子清除剂纳米粒子的表面可以通过已知的技术有意地进行改性,例如通过接枝反应性基团例如硅烷,醇,羰基,硫醇等,以及改进表面张力且提供与聚合物基质的相容性的惰性基团,例如疏水烃类,硅氧烷和氟化基团。

[0118] 使用已经基本分散的质子清除剂纳米粒子

[0119] 可以使用各种方法以所需的基本分散形式将质子清除剂混入本发明聚酯-聚氨酯纳米复合材料中。一种方法是选择已经基本分散的质子清除剂纳米粒子,然后将该基本分散的质子清除剂纳米粒子与一种或多种用于形成此聚合物复合材料的组分结合。

[0120] 已经基本分散的质子清除剂纳米粒子可以通过各种不同的方式获得。例如,一些质子清除剂纳米粒子以基本分散的纳米粒子的形式生成,作为其制备方法的一部分。该制备方法的一个例子是过碱化(overbasing)技术,其中通过将酸气体与金属碱结合而制备可溶于和/或可分散于各种有机介质的高碱性润滑剂添加剂。例如见 W02004/048484,其全部公开内容作为参考混入本文,其描述碳酸钙和其它类似材料如何以该方式制备。还参见

WO2004/048484 中引用的许多其它专利, 尤其第 5 页, 其描述使用过碱化技术如何制备许多其它高碱性粒状材料, 包括有机和无机的两者。

[0121] 作为制备方法的一部分生成基本分散形式的质子清除剂的其它制备技术包括沉淀技术, 结晶和再结晶技术, 化学气相沉积技术, 和等离子体气体法, 其中在基体上或直接在气相中从气相中长出粒子, 例如见 US 专利 No. 5514349 和 6669823。也可以使用溶胶-凝胶法, 其中作为化学反应的结果不溶的粒子由可溶的前体形成。见 L. L. Hench. 在 Kirk-Othmer 化学技术百科全书, 第 4 版, 第 22 卷, J. I. Kroschwitz 和 M. Howe-Grant Eds., 第 497-528 页 (1997) 中的“溶胶-凝胶技术”。

[0122] 获得已经为所需基本分散的质子清除剂纳米粒子的另一个方法是从该纳米粒子的较大颗粒和 / 或聚集体制备的前体物质形成该基本分散的质子清除剂纳米粒子。

[0123] 例如, 可以通过球珠研磨机中, 尤其使用小至 30 微米的研磨介质的球珠研磨机, 进行研磨, 将该前体物质粉碎 (机械破碎)。该研磨机通常由位于里面的具有研磨轴的水平研磨室和位于外面的温度控制夹套组成。室由不同数量的圆珠或其它研磨介质填充, 用泵将液态的前体物质悬浮液泵送通过搅拌的流化的介质。前体物质进入研磨室并因与研磨介质以及其自身的碰撞而捣碎。作为该碰撞的结果, 生成完全分散的纳米粒子, 通过研磨机末端的细筛孔过滤器 (其保证球珠和较大的未粉碎的颗粒不离开研磨室) 将该完全分散的纳米粒子与研磨介质分离。

[0124] 可以使用的其它粉碎技术包括空化技术, 例如 US5931771 和 US7314516 中描述的受控流动空化 (CFC) 技术, 和其中高强度超声波生成空穴的声化技术, 例如 K. S. Suslick. 在 Kirk-Othmer 化学技术百科全书, 第 4 版, 补充卷, J. I. Kroschwitz 和 M. Howe-Grant Eds., 第 516-541 页 (1998) 中的“声化学 (Sonochemistry)”所述。

[0125] 除了机械技术, 还可以使用化学技术将较大的前体物质分裂成具有所需基本分散形式的较小纳米粒子。该技术是公知的, 描述于各种不同的文献中, 包括 US2005/0175649, US2007/0085231 和 US75014668, 其全部公开内容作为参考并入本文。还参见 US 7285583, US2007/0106005, US2006/0293430, US2008/0103459, US2008/0161496, US2008/0156438 和 US2009/0133826, 其公开内容也作为参考并入本文。

[0126] 通常, 该化学技术包括在含水或有机分散体中用能够渗入和然后扩大相邻粒子之间或在层状矿物质情况下材料的相邻层之间的空间 (“插层”) 的物质处理初步材料, 然后让处理的分散体熟化使得这些相邻的粒子 / 层完全相互分离 (“剥落”)。尤其参见上述引用的 US2007/0085231 的第 [0051] 段。在一些情况下, 分散体的混合可用于促进剥落, 该混合从简单的搅拌至剧烈的剪切混合。该方法的一个特别优点在于它可以使用含水分散体完成, 该含水分散体不含或基本不含上述过碱化技术中通常使用的有机溶剂或其它有机介质, 在一些情形中出于环境原因这是所希望的。

[0127] 在一个实施方式中, 质子清除剂纳米粒子 (当为本发明所希望的基本分散形式时) 的粒子尺寸可以在大范围内变化, 和基本上纳米粒子尺寸范围内的任意粒子尺寸都可以使用。为本发明的目的, 纳米粒子和基本分散的纳米粒子定义为三维中至少一个低于约 250nm ( $D_{90}$ ), 但通常低于约 150nm 的粒子。在其它实施方式中, 平均粒子尺寸为约 100nm 或更低 ( $D_{90}$ ), 75nm 或更低, 或甚至 50nm 或更低。在一些实施方式中, 粒子尺寸甚至低至 25nm 或更低, 10nm 或更低, 或甚至 5nm 或更低。通常, 该基本分散纳米粒子的平均粒子尺寸,  $D_{50}$ ,

可大至 250nm( 纳米 ), 但通常低于 100nm。优选平均粒子尺寸约为 75nm 或更低, 更典型的 50nm 或更低, 或甚至 40nm 或更低的基本分散的纳米粒子。在其它实施方式中, 平均粒子尺寸为 30nm 或更低, 25nm 或更低, 或甚至 10 纳米或更低。在一些实施方式中, 粒子尺寸可以甚至低至 5nm 或更低, 2nm 或更低, 或甚至 1nm 或更低。

[0128] 粒子尺寸分布可以通过下列方法之一进行测量: 筛分析, 光分析, 光计数, 电阻计数, 沉降, 激光衍射法, 声谱或超声衰减谱。在本文中, 基本分散的纳米粒子的粒子尺寸和粒子尺寸分布通过透射电子显微术 (TEM) 测量。TEM 是一种最可信的测量粒子的尺寸和其长宽比的工具。

[0129] 粒子尺寸分布的说明可以从 TEM 照片通过手动测量照片中的每个和所有粒子或通过计算机使用专门的图像识别系统完成。例子包括来自 Scion Corp. 的 Scion Image ([http://www.scioncorp.com/pages/scion\\_image\\_windows.htm](http://www.scioncorp.com/pages/scion_image_windows.htm)) 和美国健康和人类服务部, 全国健康研究院 (<http://rsb.info.nih.gov/ij/>) 的 ImageJ。附表包含其它可获得的图像分析软件和库的列表。

[0130] 粒子尺寸分布的求平均值法包括数目, 重量, 体积, 流体动力学体积, 散射光的强度和表面平均化。粒子尺寸分布也可以以各种方式存在: 中值尺寸, 几何平均尺寸, 平均尺寸, D50, D90 等。粒子尺寸分布的宽度通常用多分散性指数 (PDI) 描述。

[0131] 此外, 如有经验的聚合物化学家理解的, 尽管尺寸分布表示具有均匀厚度的虚拟球, 纳米粒子尺寸范围内的大部分固态粒子很可能是形状不规则和非球形的。在极端情形中, 这些粒子在一或两维中可具有大的长宽比, 例如碳纳米管 (CNT 和 MWCNT), 纤维状晶须, 石墨烯, 粘土, 云母等。在本发明的文本中, 以纳米计的粒子尺寸分布指与实际粒子体积相当的虚拟球形粒子的直径。

[0132] 粒子尺寸通常用粒子尺寸分布表征, 因为同一批粒子的所有粒子不具有同样的粒子尺寸。因此, 在本发明的一些实施方式中, 希望同一批的纳米粒子的  $D_{90}$  低于 250nm (即该批次中 90% 体积的粒子具有低于 250nm 的当量直径)。特别优选  $D_{90}$  为 150nm 或更低, 100nm 或更低, 更典型地 75nm 或更低, 或甚至 50nm 或更低, 25nm 或更低, 10nm 或更低, 或甚至 5nm 或更低的纳米粒子批次。

[0133] 特别优选的是  $D_{90}$  为约 100nm 或更低, 尤其 75nm 或更低, 或甚至 50nm 或更低的纳米粒子批次, 因为当基本分散于聚合物基体时该尺寸的纳米粒子对于裸眼看是基本透明的。

[0134] 在本发明实验部分中, 聚氨酯纳米粒子分散体的粒子尺寸和粒子尺寸分布指通过激光散射使用 Submicron Particle Sizer Autodilute PAT 型号 370 (NICOMP Particle Sizing Systems) 用具有高斯分布的强度平均值进行测量。这是因为激光散射测量快速而且比 TEM 测量法的成本低。选择强度平均化, 这是因为根据瑞利定律它向较大粒子尺寸倾斜, 并且较大粒子对于分散体的重力不稳定性负有绝大部分责任。

[0135] 表面积对粒子尺寸

[0136] 表面积和粒子尺寸是非常相关的。考虑不相互接触的均匀尺寸的球形粒子的理想状态。给出  $d = W/V$ ,  $V = 4\pi R^3/3$ ,  $S = 4\pi R^2$  和  $D = 2R$ , 其中  $d$ - 比重,  $W$ - 试样重量,  $V$ - 球体积,  $S$ - 球表面积,  $R$ - 半径,  $D$ - 直径, 可衍生出下列关于试样总表面积与粒子尺寸的方程:

[0137]  $S = 6W/(D*d)$

[0138]  $W$  用克表示,  $D$  用 nm 表示, 和  $d$  用  $g/sm^3$  表示, 其变为:

[0139]  $S = 6,000W/(D*d)$  ( $m^2/g$ )

[0140] 下表为  $d = 1g/sm^3$  时一些代表性的计算结果。

[0141]

P. S. , nm	表面积 $m^2/g$
10	600
20	300
30	200
40	150
50	120
100	60
200	30
500	12
1000	6

[0142] 表示其关系的双曲线示于补充图。对于低于 $\sim 200-250nm$ 的数值观察到比表面积急速增长。

[0143] 对于具有不规则形状的多分散粒子,尤其是部分稠合或絮凝时,比表面积和粒径之间的直接关系变得更复杂,通常无法用理论解释。在 Deutsches Institut für Normung(德国标准化研究院)的 DIN53206“颜料的测试;粒子尺寸分析,基础术语”中可以找到一些复杂的粒子组合排列和相关术语的讨论。

[0144] 在另一个获得已经基本分散的质子清除剂纳米粒子的方法中,将以所需基本分散形式存在于一种类型介质(例如有机液体)的纳米粒子进行溶剂交换,以生成这些基本分散的纳米粒子在不同介质(例如水)中的分散体。

[0145] 如下面进一步地讨论,在本发明的一些实施方式中,希望在与聚酯-聚氨酯(或其一种组分)结合时质子清除剂纳米粒子分散在水中。在其它实施方式中,当这样结合时,希望质子清除剂纳米粒子分散于有机介质中,或是至少无水的。溶剂交换是公知工艺,通过该工艺将一种分散介质交换成另一种。在采用上述方式获得已经为所需的基本分散形式的质子清除剂纳米粒子的情形下,并且在该纳米粒子与聚酯-聚氨酯(或其一种组分)结合时分散该纳米粒子的液态介质不同于所需的液态介质的情形下,质子清除剂纳米粒子分散体中的液态介质可以用所需的液态介质进行溶剂交换。

[0146] 稳定纳米分散体

[0147] 在形成纳米粒子的过程中,生成大量新的表面积。如果该表面不被稳定,粒子将趋于再聚集。有两种粒子稳定的机制:静电的或离子的,熵的或空间的,和这两种的结合。可以通过用有机酸(例如甲酸或草酸)或无机酸(例如  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $HClO_4$ )或碱(例如氨,胺,苛

性碱)处理无机粒子将静电荷赋予在该无机粒子上。向分散体加入特别的稳定剂或分散剂以赋予稳定性。其可以通过聚合物类型(丙烯酸酯,醚,酯,尿烷,脲等);结构(头-和-尾,无规,嵌段-,梳状-,梯度-和星型-共聚物);分子量和分子量分布;臂的数目,特性和长度;阴离子,阳离子,非离子和两性本质;官能团和反应性基团的类型和密度来表征。

[0148] 可以使用许多可商购的分散剂,例如**Solsperse**<sup>®</sup> 46000,**Solsperse**<sup>®</sup> 4190,**Solplus**<sup>®</sup> D540(都来自Lubrizol),或Dispersbyk<sup>™</sup>190(来自Byk Chemie, Wesel, DE)。

[0149] 将已经基本分散的质子清除剂纳米粒子与聚酯-聚氨酯聚合物结合

[0150] 一旦按上述方法获得已经基本分散的质子清除剂纳米粒子,可以采用各种不同方式将它们混入本发明的聚酯-聚氨酯纳米复合材料中。

[0151] 例如,该基本分散的质子清除剂纳米粒子可以加入到

[0152] (a) 在预聚物与水结合形成含水分散体之前的形成本发明纳米复合材料的聚酯聚氨酯聚合物的预聚物,

[0153] (b) 在该预聚物与水结合形成含水分散体之后的该预聚物,

[0154] (c) 预聚物形成之前该预聚物的一种或多种组分,

[0155] (d) 通过扩链该预聚物获得的复杂聚酯聚氨酯聚合物的含水分散体,和

[0156] (e) 该预聚物分散在其中的含水介质,和

[0157] (f) 其结合。

[0158] 这些基本分散的质子清除剂纳米粒子的含水和有机分散体两者都可用于该目的。

[0159] 在本发明一个特别优选的实施方式中,使用US专利No. 7598315中描述的方法。该文献的全部公开内容作为参考并入本文。如其中所述,通过在基本无水的情况下将这些组分混合和然后将该共混物分散于含水介质中来制备聚氨酯预聚物/纳米粒子复合材料的含水分散体。结果是,形成的单独的纳米粒子/预聚物分散粒子由纳米粒子和预聚物的亲密混合物组成,避免了通常出现的单独分散的纳米粒子。该方法的优点是,至少在预聚物包括增强水分散性的化合物的情形中,分散体制备时无需加入亲水表面活性剂和分散剂,这将进一步提高最终制备的聚酯聚氨酯的耐水性。正常地,在适合的有机介质中的质子清除剂纳米粒子分散体将用于该目的,其中该纳米粒子为所需的基本分散形式。

[0160] 本质上,任意数量的基本分散的质子清除剂纳米粒子可以混入到本发明的聚酯-聚氨酯纳米粒子复合材料中。典型地,加入的纳米粒子的数量应足以使包含其的聚酯-聚氨酯聚合物的水解稳定性获得显著效果。取决于涉及的特定聚合物,获得的纳米粒子复合材料中该纳米粒子的浓度可以低至约0.01wt%,基于整个产物纳米粒子复合材料的重量(例如,聚氨酯,质子清除剂纳米粒子,和聚氨酯中的其它任选添加剂(排除聚氨酯分散体中的水和其它溶剂基介质))。约0.05wt%,约0.1wt%,约0.25wt%,约0.5wt%,约0.7wt%,和甚至约0.9wt%的最小浓度是更为常用的。类似地,获得的纳米粒子复合材料中该纳米粒子的最大浓度可高达约70wt%,基于相同的基准,尽管约25wt%,约15wt%,约10wt%,约5wt%,约3wt%,和甚至约2.5wt%的最大浓度是更为常用的。约0.1-15wt%,约0.5-5wt%,或甚至约1.0-2.5wt%的浓度是更典型的,当可获得较小粒子形式且较高面积的质子清除剂时,较低重量百分比是也可能的。

[0161] 在另一种组分存在下生成基本分散的纳米粒子

[0162] 可以用于将基本分散的质子清除剂纳米粒子混入本发明的聚酯聚氨酯聚合物复

合材料中的另一个方法是在用于形成本发明复合材料的聚酯-聚氨酯的预聚物或该预聚物组分的存在下生成该基本分散的质子清除剂纳米粒子（或，更精确地，生成该纳米粒子的基本分散的形式）。这可以很容易地实现，通过上述方式，但是在该预聚物和/或该预聚物组分的存在下（即，与该前体物质混合）进行，将由该纳米粒子的较大粒子和/或聚集体制备的前体物质机械粉碎。

[0163] 因此，例如，可以在下列物质存在下将包括较大粒子尺寸形式（即具有比本文所需纳米尺寸范围大的粒子尺寸的颗粒和/或聚集体形式）的质子清除剂的初步材料进行研磨：

[0164] (i) 在预聚物与水结合形成含水分散体之前的形成本发明纳米复合材料的聚酯聚氨酯聚合物的预聚物，

[0165] (ii) 在该预聚物与水结合形成含水分散体之后的该预聚物，

[0166] (iii) 预聚物形成之前该预聚物的一种或多种组分，和

[0167] (iv) 含水介质，和

[0168] (v) 其结合。

[0169] 在预聚物存在下粉碎纳米粒子的那些情形中，希望预聚物是液态（糖浆状）形式，这样预聚物粒子不会妨碍粉碎操作。

[0170] 在本发明特别优选的实施方式中，这种在预聚物或该预聚物的组分存在下生成该纳米粒子完全分散形式的方法使用上述提及的我们的 US 专利 No. 7598315 的“无水”工艺实现。也就是说，在基本无水的条件下将纳米粒子和预聚物（和/或预聚物的组分）结合并粉碎，然后使这样形成的粉碎的共混物分散于含水介质中。如上所述，该“无水”工艺获得纳米粒子和预聚物的特别亲密的混合物，避免了通常的单独分散的纳米粒子。此外，它可以在不加入亲水性表面活性剂和分散剂的条件下使包含增强水分散性的共聚单体的预聚物被分散。

[0171] 其它特征

[0172] 如上所述本发明的聚氨酯预聚物，由其制备的产物聚氨酯，和含水纳米粒子/预聚物复合材料粒子分散体可以根据公知的聚氨酯技术用各种额外的组分和特征制备。例子包括：

[0173] (i) 聚合物支化

[0174] 可以实现最终聚合物产物以及预聚物的支化用于提高拉伸强度和改善耐蠕变性—即，伸长之后回复到或接近其原始长度。关于此，参见 US 专利 No. 6897281，其公开内容已经在上文中作为参考并入本文。

[0175] (ii) 单官能含活性氢的化合物

[0176] 本发明的预聚物也可以用单官能含活性氢的化合物制备以增强含水介质中预聚物的分散性和赋予其它有用的性能，例如可交联性，以及调整涂布到基材上时聚合物的形态和流变性，如上述 US 专利 No. 6897281 所述。

[0177] (iii) 增塑剂

[0178] 本发明的聚氨酯预聚物和最终聚氨酯产物可以在增塑剂存在下制备。增塑剂可以在预聚物制备或分散过程中的任意时刻加入或在聚氨酯制备过程或之后加入到聚氨酯中。可选择本领域公知的增塑剂用于本发明，根据例如特殊聚氨酯的相容性和最终组合物所需

的性能等参数。例如,参见 WO 02/08327A1 以及上述 US 专利 No. 6897281。

[0179] (iv) 制备分散体的其它添加剂

[0180] 可以使用本领域技术人员公知的其它添加剂以帮助制备本发明的分散体。该添加剂包括消泡剂,抗氧化剂,例如受阻酚和胺(例如 Irganox1010),UV 吸收剂(例如,炭黑,二氧化钛,Ciba-Giegy 的 **Tinuvin**<sup>®</sup> P),稳定剂例如碳化二亚胺,(例如 Bayer 的 Staboxal P),SATRA(Shoe and Allied Trades Assoc.,Kettering,英格兰)的 Satrastab,交联剂例如环乙亚胺(**Xama**<sup>®</sup>-7),异氰酸酯,三聚氰胺,碳化二亚胺,环氧化物,多价金属离子(Zn, Zr, Ca, Al),环氧硅烷,粘合促进剂,均化剂,填料,补充剂,其它聚合物,活化剂,固化剂,着色剂,颜料,中和剂,增稠剂,非反应性和反应性增塑剂,聚结剂例如二(丙二醇)甲基醚(DPM),蜡,滑爽剂和脱模剂,抗菌剂,表面活性剂例如 Pluronic<sup>™</sup>F68-LF 和 IGEPAL<sup>™</sup> C0630 和硅酮表面活性剂,金属,盐,阻燃剂,抗臭氧剂等。其可按照本领域技术人员所公知的,在本发明分散体加工之前和/或过程中的适当时候任选地加入到完成的产物中。还可以适当地使用添加剂以制备制品或处理其它产物(例如浸渍,浸透,喷雾,涂布等)。本发明的分散体典型的总固含量至少约 20wt%,优选至少约 25wt%,和更优选至少约 30wt%。

[0181] (v) 与其它聚合物和聚合物分散体的混合物

[0182] 本发明的分散体可以通过本领域技术人员公知的方法与商购的聚合物和聚合物分散体混合。该聚合物和分散体包括 WIPO 公开文本 W002/02657A2, US 专利 No. 4920176, US 专利 No. 4292420, US 专利 No. 6020438, US 专利 No. 6017997 和 D. P. Tate 和 T. W. Bethea 的评论文章:聚合物科学和工程百科全书, Vol. 2, p. 537 中所描述的那些,其公开内容作为参考并入本文。

[0183] 相似地,本发明的分散体可以通过将纳米粒子/预聚物混合物分散于预先形成的另一种聚合物或聚合物和/或纳米粒子的含水分散体中来形成。换句话说,根据本发明纳米粒子/预聚物混合物分散于其中的含水介质可以是预先形成的另一种聚合物或聚合物混合物的含水分散体,包括通过乳液和悬浮聚合技术制备的那些和/或纳米粒子。

[0184] (vi) 与其它聚合物的杂化物

[0185] 本发明的含水分散体还可以用作用于形成聚氨酯与其它聚合物的杂化物的种子聚合物。这可以通过以上述方式形成纳米粒子/聚氨酯复合材料含水分散体然后通过在该分散体的存在下乳液或悬浮聚合方法聚合其它单体(即在聚合完成之前将本发明的分散体与其它单体混合)来实现。通过该方法可以有利于制备聚氨酯和丙烯酸系物的杂化物。

[0186] 另一种制备根据本发明的杂化物聚合物的方式是在聚氨酯预聚物反应体系中包括烯属不饱和单体,当预聚物分散于含水介质中时或之后使该单体聚合。在该方法中,在预聚物形成过程中烯属不饱和单体作为稀释剂。在含水介质中,该烯属不饱和单体可以聚合至完成,可以加入或不加入额外的单体。通过该方法同样可以有利于制备聚氨酯和丙烯酸系的杂化物。

[0187] (vii) 水性可能量固化的纳米粒子/聚氨酯组合物

[0188] 已经知道通过用(甲基)丙烯酸酯或其它烯属不饱和单体封端聚氨酯可以制备通过施加能量(UV 和 IR 辐射和/或电子束)可固化的水性聚氨酯和混合物组合物。该技术可以用于本发明以制备可能量固化的水性纳米/聚氨酯涂层。

[0189] 应用

[0190] 本发明的含水纳米粒子 / 聚酯 - 聚氨酯分散体, 包括预聚物和扩链后的形式, 可以用于制备多孔和无孔基材例如纸, 无纺材料, 织物, 皮革, 木材, 水泥, 砖石, 金属, 家用毯子和其它建筑材料, 纤维玻璃, 聚合物制品, 个人保护设备 (例如危险材料保护服装包括面具, 医用帘和长衫, 和消防员消防服) 等的涂层和薄膜。应用包括纸和无纺织物, 纤维材料, 薄膜, 片材, 复合材料, 和其它制品, 墨水和印刷粘合剂, 絮片和其它粘合剂, 和个人护理产品例如皮肤护理, 头发护理, 和指甲护理产品, 家畜和种子应用等。

[0191] 任意纤维材料可以涂布, 浸入或以其它方式用本发明的组合物通过本领域技术人员公知的方法处理, 包括地毯以及用于衣服的织物, 室内装饰, 帐篷, 遮篷, 气袋等。适合的织物包括纤维, 纱, 和混合物, 无论纺织的, 无纺还是或针织的, 也无论天然的, 合成的还是再生的。适合的织物的例子包括醋酸纤维素, 丙烯酸系, 羊毛, 棉花, 黄麻, 亚麻布, 聚酯, 聚酰胺, 人造纤维等。

[0192] 本发明的组合物也可以用于制备由独立的薄膜制备的制品和例如个人保护设备的物品。保护物品的例子包括手套和避孕套。

[0193] 此外, 本发明的组合物可用作粘合剂或本领域技术人员公知的增大或补充粘合剂类型。例如, 通过改变异氰酸酯的类型和数量, 多元醇的类型、数量和分子量, 和聚 (烯化氧) 侧链单元的数量可以获得特殊的粘合剂性能。

[0194] 当本发明的含水分散体压施加并干燥时所制备的聚酯 - 聚氨酯纳米粒子复合材料, 无论聚酯 - 聚氨酯是否扩链, 显示出超乎寻常的耐水解性, 特别地耐水解性比得上昂贵得多的聚碳酸酯聚氨酯树脂。此外, 只要所用的基本分散的纳米粒子的  $D_{90}$  粒子尺寸是  $\leq 75\text{nm}$ , 优选  $\leq 50\text{nm}$  或甚至  $\leq 40\text{nm}$ , 获得的聚氨酯将基本透明, 只要其不含或基本不含将破坏其透明性的其它材料。

[0195] 最后, 本发明的原理可用于制造含水聚氨酯分散体的其它技术。例如, 本发明可用于 US 专利 No. 6897281 所述的制造可呼吸的聚氨酯分散体 (即形成可呼吸的聚氨酯层的分散体) 的技术, 以及 US 公开专利申请号 No. 20050004306 所述的制造核 - 壳聚氨酯分散体的技术。上述专利和公开申请的公开内容作为参考并入本文。

[0196] 工作实施例

[0197] 为了更详尽地描述本发明, 提供下列实施例。在该实施例中, 使用下列试剂:

[0198] ● 溴苯酚蓝指示剂, 来自 Aldrich

[0199] ● Carbosperse™K-7058N- 聚 (丙烯酸) 的氨中和溶液, 来自 The Lubrizol Corporation。固含量 ~ 46% ; pH ~ 7。

[0200] ● DBA- 二丁基胺, 来自 Aqua Solutions

[0201] ● DeCAL 2042 在水中的 40wt% 丙烯酸类共聚物的钠盐, 来自 Devine Chemicals, Ltd

[0202] ● Dehydran 1293- 消泡剂, 来自 Cognis

[0203] ● DMAMP 80- 来自 TCI America 的 2- 二甲基氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇, 在水中浓度 80%,

[0204] ● DMPA- 二甲氧基丙酸, 来自 GEO Specialty Chemicals

[0205] ● Dowano 1 DPM, 来自 Dow

[0206] ● H12MDI-1, 1' - 亚甲基二-(4- 异氰酸根合环己烷); 来自 Bayer Corporation

## 的Desmodur® W

- [0207] ● EDA- 亚乙基二胺, 来自 Alfa Aesar
- [0208] ● **FASCAT**® 2003-2- 乙基己酸和辛酸亚锡的混合物; 来自 Elf Atochem North America 的催化剂
- [0209] ● HCl-1M 盐酸, 来自 WVR
- [0210] ● 湿润剂 GRB 2- 来自 Lubrizol ; 含甘油, 非离子表面活性剂和聚乙二醇 (PEG)。
- [0211] ● 肼溶液 - 在水中的 35wt. % 溶液, 来自 Acros
- [0212] ● IMERYS RLO 7428- 碳酸钙, 来自 Imerys
- [0213] ● **Multiflex-MM**® - 沉淀的碳酸钙, 来自 Specialty Minerals, 据报导表面积为  $19\text{m}^2/\text{g}$ 。
- [0214] ● NEP-1- 乙基 -2- 吡咯烷酮, 来自 BASF
- [0215] ● NMP-1- 甲基 -2- 吡咯烷酮, 来自 BASF
- [0216] ● **Placcel**® CD210- 聚碳酸酯多元醇 (数均分子量  $M_n \sim 1000\text{g/mol}$ ), 来自 Daicel
- [0217] ● **Sancure**® 777- 聚氨酯分散体, 来自 The Lubrizol Corporation。
- [0218] ● **Sancure**® 825- 聚氨酯分散体, 来自 The Lubrizol Corporation。
- [0219] ● Snowflake **White**® - 石灰石 (碳酸钙), 来自 ECC International, 测量的 BET 比表面积为  $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 。
- [0220] ● **Solsperse**® 46000- 分散剂, 来自 Lubrizol, 在水中 50%
- [0221] ● Stabaxol P200- 用于聚氨酯橡胶的聚碳化二亚胺抗水解添加剂, 来自 LANXESS AG
- [0222] ● TEA- 三乙胺, 来自 J. T. Baker
- [0223] ● TMP- 三甲氧基丙烷, 来自 Celanese
- [0224] ● 甲苯, 来自 VWR
- [0225] ● **Ultrapaque**® Slurry- 沉淀的碳酸钙含水浆液 (40wt%), 来自 Specialty Minerals, 据报导表面积为  $7.5\text{m}^2/\text{g}$ 。
- [0226] ● XC-6600-34- 石灰石 (碳酸钙) 含水浆液 (52wt%), 来自 Omya Inc., 测量的 BET 比表面积  $40.8\text{m}^2/\text{g}$  和粒子尺寸 100nm(D50) 和 300nm(D98)。
- [0227] 此外, 下列分析和测试工艺用于进行这些实施例:
- [0228] ● 布氏粘度。使用 Brookfield RV 粘度计和 #3 至 #6 转轴 (取决于粘度) 在 20rpm 和约  $77^\circ\text{F}$  下进行布氏粘度测试。
- [0229] ● 粒子尺寸测量。通过下列设备获得分散体的粒子尺寸和粒子尺寸分布: Submicron Particle Sizer AutodilutePAT 型号 370 (NICOMP Particle Sizing Systems) 使用具有高斯分布的强度平均值; Malvern Zetasizer Nano-S90, 通过 Zetasizer 软件 6.12 和 **NanoTrak**® 粒径分析仪分析数据。固含量。通过水分 / 固体分析仪 LabWare 9000™ (CEM Corporation) 测量总固体。
- [0230] ● 固含量。通过水分 / 固体分析仪 LabWare 9000™ (CEM Corporation) 测量总固体。
- [0231] ● pH 测量。用 Acumet Basic pH 计 (Fisher Scientific) 获得 pH 读数。

[0232] ●光学显微术。在 Leica MZ16 立体显微镜上使用入射（反射）光检测试样。使用 1.25x 物镜。

[0233] ●异氰酸酯基 (NCO) 滴定。在 250ml 锥形瓶中称重预聚物试样（约 3 克）。加入甲苯 (50ml) 和 2M 二丁基胺的甲苯溶液 (20ml) 并在热板上加热混合物直至预聚物完全溶解。用异丙烷填充烧瓶至 200ml。加入溴苯酚蓝色指示剂 (6-7 滴), 然后用 1N 的 HCl 溶液滴定该溶液直至颜色由蓝色变为淡黄色。

[0234] ●水解稳定性测试。在水平 6- 密尔 PET (**Mylar**<sup>®</sup>) 薄膜上拉试样制备约 2-3 密尔干燥的干燥膜。在室温下干燥薄膜一整晚, 然后第二天在 300° F/3min 下固化。将薄膜剪成 1 英寸的条并放置于 75°C /95% 相对湿度 (RH) 的潮湿室中。在一段规定的时间之后从室中移出试样并放置于恒温湿度的房间一整晚, 然后测试。

[0235] ●物理性能。选择 ASTM D882“薄塑料片材拉伸性能的标准测试方法”用于此测试。在改装配备了通过 TestWorks 4 软件运行的 MTS ReNew Elite Controller 的 **Instron**<sup>®</sup> 型号 4301 上测试试样的最终拉伸和伸长率。爪的间隙设定为 1 英寸, 在 2 英寸 / 每分钟的速率下进行测试。记录每个试样的峰值负载和断裂时的应力。对每个试样进行 3 至 6 次测量并记录平均结果。

[0236] ●用 Philips CM12 透射电镜获得透射电子显微镜 (TEM) 图像。将试样空气干燥 2 天并用钻石刀片在 -160°C 低温条件下切片。将得到的微细碎片用单毛画刷 (one-hair artist brush) 转移到铜栅网上并记录图像。

[0237] ●雾度。优选的雾度评估是视觉, 因为看得见的雾度和清晰度是涂层和其它制品最重要的性能之一。雾度也可以通过客观的仪器方式测量。例子包括 ASTM D 1003-07“透明塑料的雾度和发光透光度的标准测试方法”中描述的方法, 测量不同角度的光泽, 测量 L, a, b 值, 和 ASTM Guide E179-96(2003) “用于测量材料的反射和透射性能的几何条件标准指南”中描述的其它方法, D1455 “乳液地板蜡的 60 度镜面光泽的测试方法”, D1746 “塑料片材的透明性的测试方法”, D4039 “高光泽表面的反射雾度的测试方法”, D4061 “水平涂层的反光测试方法”和 D523“镜面光泽的测试方法”。通过根据 ASTM D 1003-07 的“透明塑料的雾度和发光透光度的标准测试方法”, 工艺 B (部分 8) 测量雾度来评估复合材料薄膜的清晰度。使用 X-Rite, Inc (前身为 Gretagmacbeth) 的 Color i7 Benchtop 分光光度计。试样制备: 将纳米分散体混入 **Sancure**<sup>®</sup> 777 或 **Sancure**<sup>®</sup> 825 中, 以干基计为 5 份 / 每 100 份聚合物, 并向 Mylar 片材水平表面上施加 3- 密尔厚 (~ 76 微米) 液体涂层 (~ 35% 固含量); 空气干燥 ~ 30 分钟后, 在烤箱中在 300° F 下固化薄膜 3 分钟。记录于不同点获取的 3 至 9 个读数的平均值, 作为被分散的透射光的百分比。

[0238] ●通过 Micromeritics Analytical Services 根据 I SO 9277 :1995“通过气体吸附使用 BET 方法测定固体的比表面积”测量 BET (Brunauer, Emmett 和 Teller) 比表面积。

[0239] 实施例 1 制备质子清除剂碳酸钙纳米粒子分散体

[0240] 通过从下列组分剥落制备基本分散的碳酸钙纳米粒子的含水分散体:

[0241] 表 1

[0242] 实施例 1 所用的组分

[0243]

组分	Wt. , g
IMERYS RLO 7428( 碳酸钙 )	205
Solsperse 46000(50%活性)	188
湿润剂 GRB 2	7.6
DMAMP 80(80%活性)	0.63
DM 水	512
总计	913.7

[0244] 首先在单独的容器内将这些组分预混合,然后在配有**MicroCer**<sup>®</sup>头,旋转蠕动泵和 0.025-mm 筛网的 Netzsch Lab Star 研磨机内用再循环模式将其研磨约 12 小时。该室由氮化硅制造,转子由氧化钇 - 稳定的氧化锆制造。使用直径为 0.05-mm 的 ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 研磨介质。使用下列条件:研磨室填充度为 50-60%,泵速为 14-30lts/min,尖端速度为 14-18m/s。制备包含~ 23wt%基本分散的碳酸钙纳米粒子的含水分散体。测量纳米粒子的粒径为 D<sub>50</sub> = 88nm 和 D<sub>90</sub> = 180nm,通过**NanoTrak**<sup>®</sup>粒子尺寸分析仪测量。

[0245] 实施例 2 具有纳米 CaCO<sub>3</sub> 的硬质聚酯 - 聚氨酯

[0246] 预聚物步骤

[0247] 通过烷烃二醇与脂肪族二羧酸反应形成分子量为 500-1000 的羟基封端的聚酯多元醇。在 210-240° F(99-116°C) 在干燥氮气保护下将该聚酯多元醇,少量的 TMP,和 1.7-2.0 当量过量的 H12MDI 反应约 1 小时。冷却反应混合物至 205° F(96°C),将 31 克 DMPA,150-200 克 NEP 和少量催化剂加入到约 600 克该体系中。在 205-210° F(96-99°C) 下搅拌反应混合物 1 小时制备 NCO- 封端的预聚物。冷却混合物至 150° F(66°C),在剧烈搅拌下加入 26 克 TEA。在约 150° F(66°C) 下测量预聚物的粘度为 1900cP。

[0248] 分散体步骤

[0249] 在约 10-15 分钟内在 68° F(20°C) 下向预聚物的一部分 (300 克) 混入 310g 水,其包含实施例 1 的纳米 -CaCO<sub>3</sub> 分散体 (52 克),少量消泡剂和聚结剂 Dowanol DPM(34 克),以形成由纳米粒子和 NCO- 封端的聚氨酯预聚物构成的复合材料粒子的含水分散体。

[0250] 扩链

[0251] 剧烈搅拌约 30 分钟后,逐滴加入肼 (7.7 克),EDA(3.5 克) 和 DM 水 (3.5 克) 的混合物以使聚氨酯预聚物扩链,由此制备纳米 CaCO<sub>3</sub>/ 聚氨酯复合材料粒子的含水分散体,总固含量为 42.4%,pH 为 8.0,和布氏粘度为 600cP。粒子尺寸分布的平均直径为 62nm(通过 NICOMP 测量并以强度平均的高斯分布报告)。

[0252] TEM 分析

[0253] 将上述形成的聚氨酯分散体的一部分施加至 6 密尔聚对苯二甲酸乙二醇酯 (**Mylar**<sup>®</sup>)膜和然后使其在室温下干燥一整晚,由此制备干燥厚度约 2-3 密尔的干燥膜。在图 1A,1B 和 1C 中再现所获得的聚酯 - 聚氨酯纳米复合材料膜的 TEM 显微照相。从这些图可

以看出,该产物中的单个纳米粒子是以小的,基本线性的,“蛇状”聚集体松散地排列,均匀分散在聚合物基质中,该“蛇状”聚集体典型地包含 $\leq 100$ ,更典型地 $\leq 50$ , $\leq 40$ , $\leq 30$ 或甚至 $\leq 20$ 个纳米粒子。从图 1C 中还可以看出,在该显微照相中,单个的纳米粒子看起来具有约  $0.1 \mu$  (微米) 尺寸基准的约 1.5 倍的平均粒子尺寸,由此表明平均粒子尺寸约为 50nm。

[0254] 对比例 A 不含  $\text{CaCO}_3$  的硬质聚酯-聚氨酯

[0255] 重复实施例 2,不同之处在于不加入纳米粒子。分散体的总固含量为 35.7%, pH 为 8.5,布氏粘度为 50cP,和平均粒子尺寸直径 50nm(通过 NICOMP 测量并以强度平均的高斯分布报告)。

[0256] 对比例 B 不含  $\text{CaCO}_3$  的硬质聚碳酸酯-聚氨酯

[0257] 聚碳酸酯聚氨酯因其杰出的水解稳定性而闻名,但制造非常昂贵。因此,实行对比例 B 以比较本发明的聚酯-聚氨酯纳米复合材料与这些更贵的聚碳酸酯-聚氨酯聚合物。

[0258] 预聚物步骤

[0259] 在干燥氮气保护下在  $200\text{--}210^\circ \text{F}$  ( $93\text{--}99^\circ \text{C}$ ) 并且搅拌下将聚碳酸酯多元醇 Placel CD210(OH#112.3, 203 克), 35 克 DMPA, 120 克 NMP 和少量催化剂与 H12MDI (243 克) 反应约 2 小时。测得 NCO 含量为 6.48%。冷却混合物至  $140^\circ \text{F}$  ( $60^\circ \text{C}$ )。测得该温度下预聚物的粘度为 23000cP。

[0260] 分散体步骤

[0261] 在约 10 分钟内在  $50^\circ \text{F}$  ( $10^\circ \text{C}$ ) 下将预聚物 (470 克) 采用混合加入 560 克水中,其包含 22 克 TEA,以形成含水分散体。

[0262] 扩链步骤

[0263] 剧烈搅拌约 20 分钟后,逐滴加入胍 (25 克) 以使聚氨酯预聚物扩链,由此制备总固含量为 38.9%, pH 为 7.9,布氏粘度为 320cP 和平均粒子直径为 50nm(通过 NICOMP 测量并以强度平均的高斯分布报告)的聚氨酯含水分散体。

[0264] 水解测试

[0265] 将上述实施例 2 制备的干燥的聚酯-聚氨酯纳米复合材料膜的另一个部分(干燥一整晚之后)在第二天通过在  $300^\circ \text{F}$  ( $149^\circ \text{C}$ ) 下加热 3 分钟固化。将膜切成 1 英寸的条,然后将其进行上述的标准耐水解测试。为了比较,对由对比例 A 的不加碳酸钙质子清除剂纳米粒子的聚酯聚氨酯制造的固化测试条进行相同的耐水解测试。此外,对由对比例 B 的聚碳酸酯-聚氨酯制造的测试条也进行相同的耐水解测试,这些测试条也已经以与实施例 2 和对比例 A 相同的方式固化。获得以下结果:

[0266] 表 2

[0267] 硬质 PUD 的水解分散性

[0268]

曝露天数	拉伸, psi			伸长率, %		
	对比例 A	实施例 2	对比例 B	对比例 A	实施例 2	对比例 B
	聚酯 PUD	聚酯 PUD- 纳米 CaCO <sub>3</sub>	聚碳酸酯 PUD	聚酯 PUD	聚酯 PUD- 纳米 CaCO <sub>3</sub>	聚碳酸酯 PUD
0	8270		5000	330		308
2	6600	8230	8800	261	338	360
4	7480	8600	7770	232	315	302
7	2770	8350	7100	2	319	284
14	0	7180		0	245	
28	0	6400	6300	0	160	195

[0269] 表 2 中的 0 值表示不经分解薄膜无法从 Mylar 基材上离开。

[0270] 从表 2 可以看出, 本发明的纳米 -CaCO<sub>3</sub> 稳定的聚酯聚氨酯 (实施例 2) 显示出的耐水解性不仅远好于未稳定的同样的聚酯聚氨酯, 而且基本与相应的聚碳酸酯聚氨酯一样好。这表明, 向聚酯聚氨酯添加质子清除剂纳米粒子将基本消除聚合物因水解而降解的敏感性, 只要质子清除剂纳米粒子是基本分散的形式。也就是说, 这表示现在由本发明便宜得多的聚酯聚氨酯可以提供以前仅由贵得多的聚碳酸酯聚氨酯才能获得的性能。

[0271] 实施例 3 具有 5wt% 纳米 CaCO<sub>3</sub> 的软质聚酯 - 聚氨酯

[0272] 预聚物步骤

[0273] 通过烷烃二醇与脂肪族二羧酸反应形成数均分子量为 2000-3000 的羟基封端的聚酯多元醇。在 200-220° F (93-104°C) 在干燥氮气保护下将该聚酯多元醇, 少量的三官能低分子量多元醇, 少量的催化剂和过量的 H12MDI 反应约 30 分钟。冷却反应混合物至 195° F (91°C), 并将 21 克 DMPA, ~ 200 克 NMP 和少量催化剂加入到约 560 克该体系中。在 205-210° F (96-99°C) 下搅拌反应混合物 1 小时制备 NCO- 封端的预聚物。冷却混合物至 130° F (54°C), 在剧烈搅拌下加入 17 克 TEA。在约 125° F (52°C) 下测量预聚物的粘度为 6900cP。

[0274] 结合质子清除剂碳酸钙纳米粒子

[0275] 在加入 TEA 约 20 分钟后, 在 60° F (16°C) 下向预聚物的一部分 (300 克) 混入 200g 水, 其包含 49 克实施例 1 的纳米 -CaCO<sub>3</sub> 分散体, 在约 5 分钟后, 形成由纳米粒子和 NCO- 封端的聚氨酯预聚物构成的复合材料粒子的含水分散体。

[0276] 扩链步骤

[0277] 剧烈搅拌约 30 分钟后, 逐滴加入肼 (5.7 克) 以使聚氨酯预聚物扩链, 由此制备纳米 CaCO<sub>3</sub>/ 聚氨酯复合材料粒子的含水分散体, 总固含量为 43.3%, pH 为 7.9, 和布氏粘度为 20cP。粒子尺寸分布的平均直径为 132nm (通过 NICOMP 测量并以强度平均的高斯分布报告)。

[0278] 对比例 C 不含纳米 CaCO<sub>3</sub> 的软质聚酯 - 聚氨酯

[0279] 重复实施例 3, 不同之处在于不加纳米粒子。分散体的总固含量为 38.5%, pH 为 7.6, 和布氏粘度为 10cP。粒子尺寸分布的平均直径为 112nm(通过 NICOMP 测量并以强度平均的高斯分布报告)。

[0280] 对比例 D 含常规水解稳定剂的软质聚酯-聚氨酯

[0281] 在搅拌下向 100g 对比例 C 制备的水性聚合物分散体加入 Stabaxol P200(2g), 这是一种公知的可商购的碳化二亚胺水解稳定剂。

[0282] 水解稳定性

[0283] 将上述实施例 3 和对比例 C 和 D 制备的聚合物产物的 1 英寸测试条, 在以上述方式固化之后, 进行上述相同的水解稳定性测试。获得下列结果:

[0284] 表 3

[0285] 软质 PUD 的水解稳定性

[0286]

曝露 天数	拉伸, psi			伸长率, %		
	对比例 C	实施例 3	对比例 D	对比例 C	实施例 3	对比例 D
	聚酯 PUD	聚酯 PUD + 纳米 CaCO <sub>3</sub>	聚酯 PUD + 碳化二亚 胺	聚酯 PUD	聚酯 PUD + 纳米 CaCO <sub>3</sub>	聚酯 PUD + 碳化二亚 胺
0	2360	2300	2470	810	820	900
2	242	2010	620	770	640	790
4	0	3050	0	0	790	0
7		2360			760	
14		1291			700	
28		553			290	

[0287] 表 3 显示实施例 3 的本发明的聚酯-聚氨酯纳米粒子复合材料显示出在水解测试后其拉伸强度和伸长率远远超过对比例 C 的未改性的聚酯-聚氨酯和对比例 D 的常规稳定的聚酯-聚氨酯。

[0288] 实施例 4 本发明聚酯-聚氨酯纳米复合材料的共混物

[0289] 将实施例 4 的聚酯-聚氨酯纳米复合材料的含水分散体与不同数量的对比例 A 的未改性聚酯-聚氨酯含水分散体混合以制备包含基于干重基础(即在最终的干燥产物中)的 0.5wt%, 1.0wt% 和 2.5wt% CaCO<sub>3</sub> 纳米粒子的聚合物产物。在按照上述相同的方式形成干燥的和固化的聚合物膜测试条之后, 将获得的聚合物进行上述相同的水解测试。得到的结果列于下列表 4。

[0290] 表 4

[0291] 硬质 PUD 纳米复合材料的水解稳定性

[0292]

曝 露 天 数	拉伸, psi			伸长率, %		
	实施例 4A	实施例 4B	实施例 4C	实施例 4A	实施例 4B	实施例 4C
	聚酯 PUD + 0.5% 纳 米 CaCO <sub>3</sub>	聚酯 PUD + 1.0% 纳 米 CaCO <sub>3</sub>	聚酯 PUD + 2.5% 纳 米 CaCO <sub>3</sub>	聚酯 PUD + 0.5% 纳 米 CaCO <sub>3</sub>	聚酯 PUD + 1.0% 纳 米 CaCO <sub>3</sub>	聚酯 PUD + 2.5% 纳 米 CaCO <sub>3</sub>
0	8050	8360	7140	275	320	240
2	7150	7870	8110	265	285	330
4	8780	8190	8760	225	270	305
7	2540	4120	7870	3	4	220

[0293] 表 4 显示添加即使非常少量的纳米 CaCO<sub>3</sub> 也将对聚酯聚氨酯的水解稳定性产生显著的改善。更特别地,表 4 显示另一种将所需浓度的质子清除剂纳米粒子混入聚酯-聚氨酯的方式是以上述方式形成具有较高质子清除剂纳米粒子浓度的聚酯-聚氨酯纳米粒子复合材料,然后将该复合材料与另一种聚合物混合以获得具有所需的较低纳米粒子浓度的产物聚合物复合材料。在该实施例中,将与聚酯-聚氨酯纳米粒子复合材料中相同的聚酯-聚氨酯与复合材料混合,通过混合这些聚合物的含水分散体完成混合。也可以使用制备该混合物的其它方法。例如,可以将不同的聚合物(即不同于复合材料的聚酯-聚氨酯的聚合物)与复合材料混合。或者,将不同的聚合物制备成纳米复合材料,例如 US2008/0153975 A1 教导的,其全部公开内容作为参考并入本文,然后将其与聚酯-聚氨酯混合。此外,也可以使用不同的混合工艺,例如,熔融混合,溶剂混合,干燥混合等。

[0294] 实施例 5 含有 5% 来自 Omya 的 CaCO<sub>3</sub> 的硬质聚酯-聚氨酯

[0295] 将对比例 A 的未改性聚酯-聚氨酯含水分散体与 XC-6600-34(来自 Omya 的碳酸钙分散体)混合,以制备包含基于干重基础(即在最终的干燥产物中)5wt% 的 CaCO<sub>3</sub> 的聚合物复合材料。将获得的聚合物纳米复合材料进行上述相同的水解测试。测试膜制备时是模糊的并且在测试过程中一直是模糊的。获得的结果列于下表 5。

[0296] 表 5

[0297] 含有 5% Omya 的硬质 PUD 的水解稳定性

[0298]

曝露天数	拉伸, psi	伸长率, %
0	8200	230
2	7900	200
4	8300	170

7	7900	270
14	9200	210
28	7900	20

[0299] 实施例 6 碳酸钙比表面积对于软质聚酯-聚氨酯水解稳定性的影响

[0300] 将对比例 C 的未改性聚酯-聚氨酯含水分散体与不同比表面积的碳酸钙混合, 制备包含基于干重基础 5wt% 的  $\text{CaCO}_3$  的聚合物复合材料。将获得的  $\text{CaCO}_3$ - 聚合物复合材料进行上述水解测试。测试膜制备时是模糊的并且在测试过程中一直是模糊的。获得的结果列于下表 6。在具有高比表面积的碳酸钙 XC-6600-34 (实施例 6D) 时观察到令人惊讶的性能大幅增长。

[0301] 表 6. 碳酸钙比表面积对软质聚酯-聚氨酯的水解稳定性的影响

实施例	CaCO <sub>3</sub> 源	表面积 m <sup>2</sup> /g	最终拉伸 psi	断裂伸长率%
实施例 6A	Snowflake White	2.0	269	210
实施例 6B	Ultrapaque	7.5	352	299
实施例 6C	Multiflex-MM	19	350	285
实施例 6D	XC-6600-34	40.8	946	524

[0303] 实施例 7 制备碳酸钙纳米粒子分散体

[0304] 通过纳米研磨进一步磨细 Omya XC-6600-34 碳酸钙。使用下列组分:

[0305]

组分	Wt., g
Omya XC-6600-34	256
Solsperse 46000	124
Carbospere K-7058N	14.7
湿润剂 GRB 2	5
DMAMP 80	0.35
水	400
总计	800

[0306] 在容器用 Cowles 叶片以 ~ 800rpm 的转速将上述组分混合约 15 分钟制备均匀的分散体。然后将混合物通过 75- 微米过滤器转移至夹套冷却的罐中, 罐与配有

**MicroCer**<sup>®</sup>头, 旋转蠕动泵和 0.025-mm 筛网的 Netzsch LabStar 研磨机连接。室由氮化硅制造和  $\phi 6.9$ -cm 的转子由聚氨酯制造。使用 0.1-mm 直径的氧化钇 - 稳定的氧化锆 ( $ZrO_2-Y_2O_3$ ) 研磨介质 (YTZ 珠)。用 YTZ 珠填充研磨室至 80vol%。

[0307] 为了使管路和研磨室脱气和避免发泡, 开始的 5 分钟以 1000rpm 转速和泵速 75ml/min 进行研磨。当体系中没有空气时, 增加转子速度至 3600rpm (尖端速度  $\sim 13$ m/s) 和泵设为 125ml/min。以再循环模式在 25-35°C 下进行研磨 20 分钟。

[0308] 制备包含  $\sim 17$ wt% 基本分散的碳酸钙纳米粒子的含水分散体。Z- 均粒子尺寸为 190nm,  $D_{50} = 212$ nm 和  $D_{90} = 370$ nm, 通过 Malvern 粒子尺寸分析仪测量。测得具有 SC 777 的 5wt%  $CaCO_3$  复合材料膜的雾度为 2.8%, 该雾度肉眼几乎察觉不到。作为比较, 具有 SC 777 的纯洁的 Omya XC-6600-34 碳酸钙制备的 5wt%  $CaCO_3$  复合材料膜的雾度对于肉眼非常明显, 其值为 7.5%。不含碳酸钙的聚氨酯膜的雾度为 0.86%。

[0309] 实施例 8. 具有实施例 7 的碳酸钙的复合材料

[0310] 将实施例 7 的碳酸钙分散体加入到对比例 C 的 PUD 中, 加入量为 5wt% 的干燥  $CaCO_3$ / 每份干燥聚合物。

[0311] 将复合材料进行上述相同的水解稳定性测试。获得下列结果:

[0312] 表 7

[0313] 软质 PUD 的水解稳定性

[0314]

曝露天数	拉伸 psi	伸长率 %
4	1430	560
7	1500	610
14	1670	670

[0315] 表 7 显示实施例 8 的本发明聚酯 - 聚氨酯纳米粒子复合材料显示出在水解测试后其拉伸强度和伸长率远远超过对比例 C 的未改性的聚酯 - 聚氨酯和对比例 D 的常规稳定的聚酯 - 聚氨酯 (见表 3)。

[0316] 实施例 9. 制备碳酸钙纳米粒子分散体

[0317] 以与实施例 7 类似的方式对 Omya XC-6600-34 再磨细, 不同之处如下。在初始进料中用下列组分:

[0318]

组分	Wt., g
Omya XC-6600-34	182
Solsperse 46000	94
Carbospere K-7058N	6

湿润剂 GRB 2	4
DMAMP 80	0.25
水	335
总计	621

[0319] 研磨进行~3小时。在研磨2小时时,泵速降低到100ml/min。在10,30,80和150分钟时加入6克 Carbospense K-7058N与6克水的混合物。在100分钟时加入额外的6克 Solspense 46000。

[0320] 制备包含~14wt%基本分散的碳酸钙纳米粒子的含水分散体。Z-均粒子尺寸为100nm,  $D_{50} = 117\text{nm}$  和  $D_{90} = 241\text{nm}$ ,通过 Malvern 粒子尺寸分析仪测量。测得具有 SC 777的5wt% CaCO<sub>3</sub> 复合材料膜几乎是清晰的并且测得雾度为0.88%。作为比较,测得不含碳酸钙的聚氨酯膜的雾度为0.86%。

[0321] 实施例10 制备碳酸钙纳米粒子分散体

[0322] 以与实施例7类似的方式对 Omya XC-6600-34再磨细,不同之处如下。在初始进料中用下列组分:

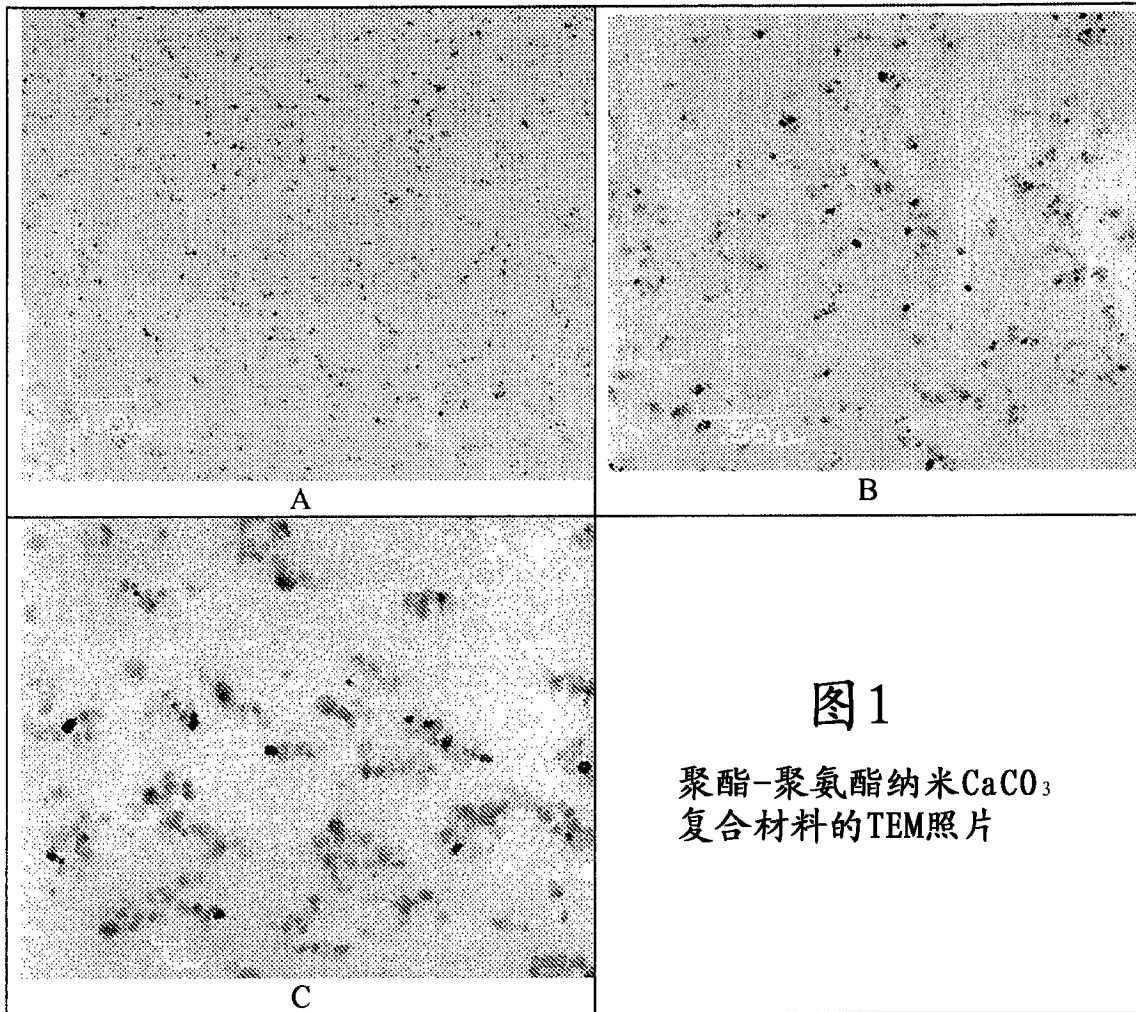
[0323]

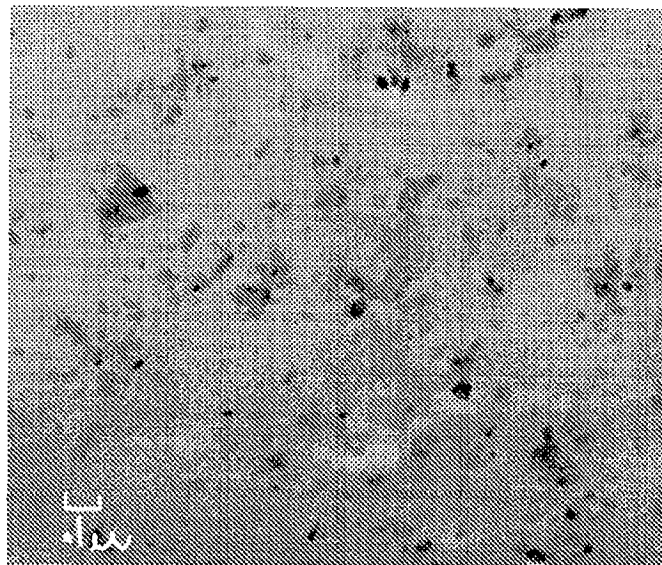
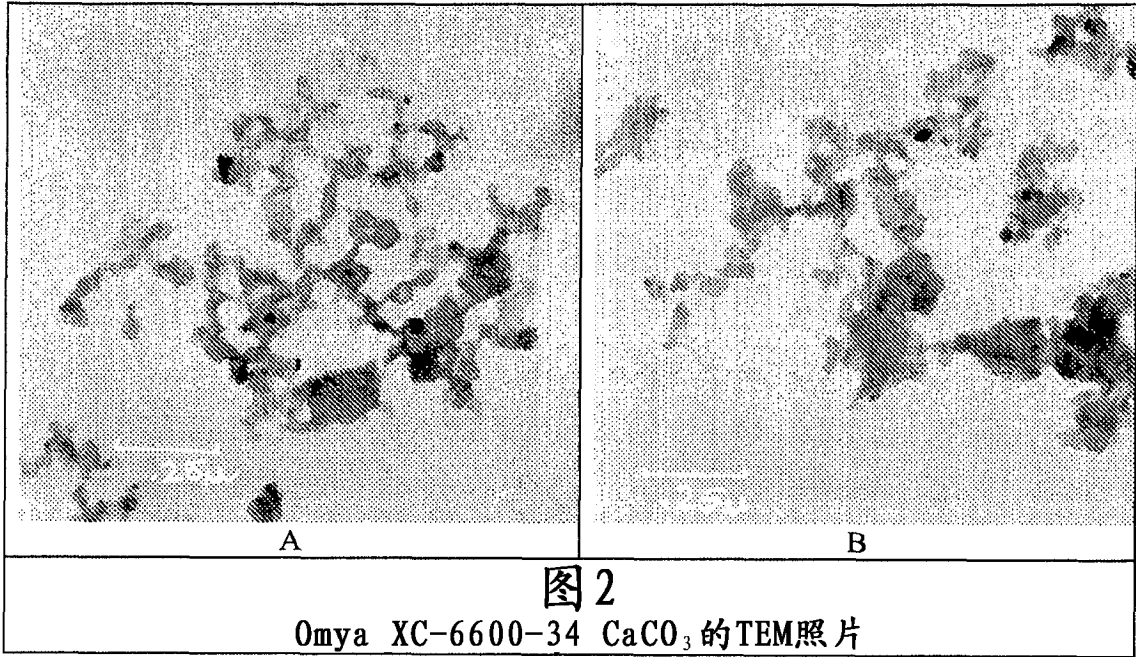
组分	Wt. , g
Omya XC-6600-34	193
Solspense 46000	93
湿润剂 GRB 2	4
DMAMP 80	0.25
水	292
总计	583

[0324] 以泵速90ml/min进行研磨~1小时40分钟。在开始的40分钟,转子速度从2000rpm逐渐增加到3600rpm。在1小时时,加入7克 DeCAL2042和10克DM水。在研磨结束时,加入额外的20克 DeCAL 2042和10克水。

[0325] 制备包含~16wt%基本分散的碳酸钙纳米粒子的含水分散体。Z-均粒子尺寸为126nm,  $D_{50} = 139\text{nm}$  和  $D_{90} = 227\text{nm}$ ,通过 Malvern 粒子尺寸分析仪测量。具有 Sancure 825的5wt%纳米粒子复合材料的TEM照片示于图3。

[0326] 尽管上面描述了一些本发明的实施方式,应理解在不背离本发明精神和范围的情况下可以做出许多改进。所有这种改进都可以包括在本发明的范围内,其仅被下列权利要求限制。





具有Sancure 825的5wt纳米- $\text{CaCO}_3$   
(来自实施例10)复合材料的TEM照片

图 3