

[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 200580039698.7

[51] Int. Cl.

C08G 18/40 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

[43] 公开日 2007年10月24日

[11] 公开号 CN 101061153A

[22] 申请日 2005.9.8

[21] 申请号 200580039698.7

[30] 优先权

[32] 2004.9.20 [33] DE [31] 102004045533.3

[86] 国际申请 PCT/EP2005/009658 2005.9.8

[87] 国际公布 WO2006/032373 德 2006.3.30

[85] 进入国家阶段日期 2007.5.21

[71] 申请人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 T·里舍 G·库里克

J·梅克斯纳 T·波尔

U·克利帕特 T·费勒

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 李连涛

权利要求书2页 说明书21页

[54] 发明名称

水解稳定的涂覆剂组合物

[57] 摘要

本发明涉及水解稳定的水性涂覆剂组合物，涉及用于生产该组合物的方法及其用作软触感漆料的用途。

1. 水性涂覆材料，包括：

(I) 基于聚碳酸酯多元醇和聚丁二醇多元醇的不含羟基的聚氨酯和/或聚氨酯-脲，

(II) 离子改性的、含羟基和/或氨基的聚氨酯和/或聚氨酯-脲，
和

(III) 至少一种交联剂，和

(IV) 任选地，其它成膜树脂。

2. 根据权利要求1的涂覆材料，其特征在于所述组分(II)为基于聚酯尿烷和/或聚碳酸酯多元醇的聚氨酯聚合物。

3. 根据权利要求1的涂覆材料，其特征在于所述聚氨酯聚合物(I)包括离子和非离子亲水化试剂的组合。

4. 根据权利要求1的涂覆材料，其特征在于所述聚氨酯聚合物(I)包括非离子和阴离子亲水化试剂的组合。

5. 根据权利要求1的涂覆材料，其特征在于聚氨酯聚合物(II)具有纯的离子亲水化。

6. 根据权利要求1的涂覆材料，其特征在于聚氨酯聚合物(II)具有1000-30000的数均分子量 M_n ，10-80 mg KOH/g的酸数值和0.5wt%-6wt%的OH含量。

7. 根据权利要求1的涂覆材料，其特征在于所述交联剂(III)为具有游离异氰酸酯基团的基于脂族或环脂族异氰酸酯的聚异氰酸酯。

8. 用于制备权利要求1的水性涂覆材料的方法，其特征在于将PU聚合物(I)和PU聚合物(II)分散在水中，并与交联剂(III)以及任选地与成膜树脂IV)进行混合。

9. 用于制备权利要求1的水性涂覆材料的方法，其特征在于PU聚合物(II)作为可与水混溶但是对异氰酸酯基团来说为惰性的溶剂中的溶液存在，并且其通过被引入到PU分散体(I)从而被转移至水相，并随后与交联剂(III)以及任选地与成膜树脂IV)进行混合。

10. 根据权利要求8或9的方法，其特征在于对交联剂(III)与对其为反应性的组分(II)和任选地IV)的化合物之间的比率进行选择，以便造成来自(II)和IV)的交联剂反应性基团与交联剂的反应性基团的比率为0.5:1.0-3.5:1.0。

11. 一种双组分漆料，其包括权利要求 1 和 7 的涂覆材料。

12. 权利要求 1 的涂覆材料的用途，用于涂覆矿物建筑材料的表面、金属表面或者沥青或含沥青覆盖物、木材或木基材料或塑料表面的涂覆和密封、或者作为高光清漆。

13. 权利要求 1 的涂覆材料的用途，用于制造塑料基材或木质基材上的软触感漆料。

14. 一种软触感漆料，其包括权利要求 1 的涂覆材料。

15. 多涂层体系，其特征在于为透明涂层或顶涂膜的最顶层涂层包括权利要求 12 的软触感漆料。

水解稳定的涂覆剂组合物

本发明涉及对于水解稳定的水性涂覆材料组合物，涉及用于制备该组合物的方法及其用作软触感漆料的用途。

聚氨酯-聚脲分散体（PU分散体）及PU分散体的含水制剂是现有技术公知的。离子改性的PU分散体的含水制剂的一个重要应用领域是塑料零件的涂覆领域。

美学及技术要求意味着常常对塑料零件进行涂覆以便保护塑料免受外部影响，如日光、化学、热和机械应力，从而实现特定的颜色和颜色效果，以遮盖塑料表面的缺陷或者为塑料表面提供令人愉悦的触感（触知性）。为了提高塑料零件的触感性能，近年来越来越多地使用被称作软触感漆料的物质。“软触感效果”对于本发明的目的表示涂覆表面特别的触觉感受（触感）；该触感可以使用例如如下的术语来形容：像天鹅绒的、柔软的、有弹性的和温暖的。随着避免溶剂散发到环境中的趋势，近年来已经注意到基于聚氨酯化学的含水软触感点（point）的出现，例如公开于DE-A 44 06 159。除了具有优异的软触感效果，这些涂料还为塑料基材制造出具有良好耐受性和保护性的涂层。但是，已经发现通常这些油漆和涂料对于水解仅仅具有并不充分的稳定性。

因此，本发明的目的是提供涂覆材料，其除了上述机械和触感性能之外，与现有技术的涂覆材料相比较，其还导致对水解具有显著更高的稳定性的涂料。

例如DE-A 4406159中所述的，具有理想的软触感性能的塑料涂覆材料部分以包含不显著量的羟基官能团的PU分散体组成。

DE-A 10122444描述了离子和/或非离子亲水化的聚氨酯-聚脲（PU）分散体，其对于水解稳定并且基于聚碳酸酯多元醇和聚丁二醇多元醇。在多种基材上，在单组分涂覆材料中，所述分散体导致了对于水解稳定的褶皱和划痕耐受性涂层。但是，将这些分散体作为软触感漆料使用未见描述。

现在，已经发现含水的双组分（2K）涂覆材料对于水解展现出优异的稳定性并同时显示出理想的触感性能，其中所述双组分涂覆材料

不仅包括基于聚碳酸酯多元醇和聚丁二醇多元醇的非官能性 PU 聚合物，而且包括亲水的含羟基 PU 聚合物。

本发明因而提供了水性涂覆材料，包括：

I) 基于聚碳酸酯多元醇和聚丁二醇多元醇的不含羟基的聚氨酯和/或聚氨酯-脲，

II) 离子改性的、含羟基和/或氨基的聚氨酯和/或聚氨酯-脲，和

III) 至少一种交联剂，和

IV) 任选地，其它成膜树脂。

非官能性 PU 聚合物 (I) 以及羟基和/或氨基官能性可交联 PU 聚合物 (II) 包括分别选自 I.1) -I.6) 和 II.1) -II.6) 的化合物：

I.1) /II.1) 聚异氰酸酯，

I.2) 聚碳酸酯多元醇与具有 200-8000g/mol 的数均分子量的聚丁二醇多元醇的混合物，

II.2) 具有 200-8000g/mol 的数均分子量的聚合多元醇，

I.3) /II.3) 具有总共两个或更多羟基和/或氨基基团的分子量为 62-400 的低分子量化合物，

I.4) /II.4) 具有一个羟基或氨基的化合物，

I.5) /II.5) 异氰酸酯反应性的、离子或潜在的离子亲水化的化合物，

I.6) /II.6) 异氰酸酯反应性的非离子亲水化的化合物。

组分 I.1) 和 II.1) 的合适聚异氰酸酯为本领域技术人员公知的芳族、芳脂族、脂族或环脂族聚异氰酸酯，具有优选大于或等于 2 的 NCO 官能度，并且还可包含亚氨基噁二嗪二酮 (iminooxadiazinedione)、异氰脲酸酯、异氰酸酯二聚体、尿烷、脲基甲酸酯、缩二脲、脲、噁二嗪三酮 (oxadiazinetrione)、噁唑烷酮 (oxazolidinone)、酰基脲和/或碳二亚胺结构。它们可以单独或者以彼此间任何所需的混合物使用。

合适的聚异氰酸酯的实例是亚丁基二异氰酸酯、1,6-己二醇二异氰酸酯 (HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、2,2,4-和/或 2,4,4-三甲基 1,6-己二醇二异氰酸酯、异构的双 (4,4'-异氰酸根合环己基) 甲烷或其与任何所需的异构体含量的混合物、异氰酸根合甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯、1,4-亚环己基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-和/或

2,6-甲代亚苯基二异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯、2,4'-或 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯或基于上述二异氰酸酯与异氰酸酯二聚体、异氰脲酸酯、尿烷、脲基甲酸酯、缩二脲、亚氨基噁二嗪二酮和/或噁二嗪三酮结构以及与多于2个的NCO基团的衍生物,如示例性地描述于J. Prakt. Chem. 336 (1994), 185-200页。

可以提及的每分子具有多于2个NCO基团的未改性聚异氰酸酯的一个实例是例如4-异氰酸根合甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯(壬烷三异氰酸酯)。

上述类别的聚异氰酸酯或聚异氰酸酯混合物优选含有仅与脂族和/或环脂族连接的异氰酸酯基团。

特别优选的是1,6-己二醇二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、异构的双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷及其混合物。

PU聚合物(I)包括作为组分I.2)的聚碳酸酯多元醇和聚丁二醇多元醇的混合物。该混合物中聚碳酸酯多元醇部分为20wt%-80wt%,而聚丁二醇多元醇部分为80wt%-20wt%。优选地,聚丁二醇多元醇部分为30wt%-75wt%,而聚碳酸酯多元醇部分为25wt%-70wt%。特别优选地,聚丁二醇多元醇部分为35wt%-70wt%,而聚碳酸酯多元醇部分为30wt%-65wt%,在每一情况中的条件是聚碳酸酯多元醇和聚丁二醇多元醇的重量百分比的总和为100%。

以I.2)限定的多元醇具有至少1.8到4的OH官能度。优选使用200-8000的中等分子量的OH官能度为2-3的多元醇。特别优选的多元醇是具有200-3000的平均分子量的那些。

合适的聚丁二醇多元醇是聚丁二醇多元醇聚醚,其可以通过例如四氢呋喃由阳离子开环聚合而制备。

满足组分I.2)含羟基的聚碳酸酯多元醇可通过使碳酸衍生物(例如碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或光气)与二元醇反应获得。

合适的此类二元醇的实例包括乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、1,3-和1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,12-十二烷二醇、新戊基二醇、1,4-双羟基甲基环己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、双酚A、四溴双酚A或内酯改性的二醇。优选地,所述二醇组分包含40wt%-100wt%的己二醇,优选1,6-己二醇和/或己二醇衍生物,特别优选的是除了末端OH基团之

外还含有醚或者酯基团的那些衍生物，例如通过使1mol己二醇与至少1mol，优选1-2mol己内酯反应或者通过己二醇自身醚化以形成二或三己二醇而得到的产品。这样的衍生物的制备是公知的，例如，由DE-A 15 70 540。描述于DE-A 37 17 060的聚醚-聚碳酸酯二醇也可使用。

羟基聚碳酸酯优选为线型的，但也可支化的，其适当的是作为结合入多官能组分，特别是低分子量多元醇而获得。对于该目的适合的实例包括甘油、三羟甲基丙烷、己烷-1,2,6-三醇、丁烷-1,2,4-三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、对环己二醇、甘露糖醇和山梨糖醇或甲基糖苷和1,3,4,6-双脱水己糖醇。

可以用作化合物II.2)的聚酯多元醇优选具有400-6000，更优选600-3000的分子量Mn。通常它们的羟基数为22-400，优选50-200且更优选80-160 mg/KOH/g，以及它们具有1.5-6的OH官能度，优选1.8-3且更优选为2。

高度适合的实例是二醇和任选的多元（三元、四元）醇与二羧酸和任选的多元（三元、四元）羧酸或羟基羧酸或内酯的常规缩聚物。除了游离的多元羧酸之外，还可替代性地使用相应的多元羧酸酐或相应的低级醇的多元羧酸酯，以制备聚酯。合适的二醇的实例为乙二醇、丁二醇、二甘醇、三甘醇、聚亚烷基二醇如聚乙二醇、以及丙二醇、丁烷-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇、新戊二醇或新戊二醇羟基戊酸酯、优选最后提到的三种化合物。作为任选使用的多元醇，可以提及的是例如三羟甲基丙烷、甘油、赤藓醇、季戊四醇、三羟甲基苯或三羟乙基异氰脲酸酯。

合适的二羧酸的实例包括邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氯化邻苯二甲酸、六氯化邻苯二甲酸、环己烷二羧酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、戊二酸、四氯邻苯二甲酸、马来酸、富马酸、衣康酸、丙二酸、辛二酸（subeiric acid）、2-甲基琥珀酸、3,3-二乙基戊二酸和2,2-二甲基琥珀酸。也可使用其中存在这些酸的酸酐。所以，为了本发明的目的，酸酐可以由术语“酸”包含。也可使用单羧酸，例如苯甲酸和己烷羧酸，条件是多元醇的平均官能度大于2。优选饱和的脂族或芳族酸，例如己二酸或间苯二甲酸。作为可以以相对较少的量使用的多元羧酸，此处可以提及1,2,4-苯三酸。

可以用作反应参与物以制备具有末端羟基的聚酯多元醇的羟基羧

酸是：例如，羟基乙酸、羟基丁酸、羟基癸酸、羟基硬脂酸等等。可以使用的内酯包括己内酯、丁内酯等等。

组分II.2)的化合物可至少按比例地还包括伯或仲氨基作为NCO反应性基团。

合适的化合物II.2)同样为具有400-6000(优选600-3000)的分子量 M_n 的含羟基的聚碳酸酯，其可以例如使碳酸衍生物(例如二苯基碳酸酯、二甲基碳酸酯或光气)与多元醇(优选二元醇)反应而获得。合适的此类二元醇的实例包括乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、1,3-和1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,4-双羟基甲基环己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、双酚A、四溴双酚A或内酯改性的二醇。优选地，所述二醇组分包含40wt%-100wt%的己二醇，优选1,6-己二醇和/或己二醇衍生物，更优选除了末端OH基团之外还含有醚或者酯基团的那些衍生物，例如通过使1mol己二醇与至少1mol，优选1-2mol己内酯反应或者通过己二醇自身醚化以形成二或三己二醇而得到的产品。也可使用聚醚-聚碳酸酯二醇。所述羟基聚碳酸酯应该是基本上线型的。但是，在合适时，它们可以稍有支化，其为引入多官能组分，特别是低分子量多元醇的结果。适合用于该目的的化合物的实例包括甘油、三羟甲基丙烷、己烷-1,2,6-三醇、丁烷-1,2,4-三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、对环己二醇、甘露糖醇和山梨糖醇或甲基糖苷和1,3,4,6-双脱水己糖醇。

满足化合物II.2)的定义的合适聚醚多元醇为聚丁二醇聚醚，其自身为聚氨酯化学领域公知的，并且可以通过例如四氢呋喃由阳离子开环聚合而制备。

其它合适的聚醚多元醇为聚醚，例如氧化苯乙烯、环氧乙烷、氧化丙烯、氧化丁烯或表氯醇(epichlorohydrin)，且特别是使用起始物分子制备的氧化丙烯。

优选使用聚酯多元醇和/或聚碳酸酯多元醇。

用于合成聚氨酯树脂的低分子量多元醇I.3)或II.3)通常具有硬化和/或支化聚合物链的效果。分子量优选处于62-200之间。合适的多元醇可包含脂族、脂环族或芳族基团。此处可以以示例性的方式提及的低分子量多元醇每分子具有至多大约20个碳原子，例如乙二醇、二乙

二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,6-己二醇、氢醌二羟基乙醚、双酚A(2,2-双(4-羟苯基)丙烷)、氢化双酚A(2,2-双(4-羟基环己基)丙烷)及其混合物,以及三羟甲基丙烷、甘油或季戊四醇。也可使用酯二醇,例如 δ -羟基丁基 ε -羟基己酸酯、 ω -羟基己基 γ -羟基丁酸酯、(β -羟基乙基)己二酸酯或双(β -羟基乙基)对苯二甲酸酯。

也可将二胺或聚胺以及酰肼用作I.3)或II.3),例如乙二胺、1,2-和1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、异氰尿酸二胺、2,2,4-和2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、2-甲基戊二胺、二亚乙基三胺、1,3-和1,4-苯二甲胺、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基-1,3-和-1,4-苯二甲胺和4,4-二氨基二环己基甲烷、二甲基乙二胺、肼或己二酸二酰肼。

适合作为I.3)或II.3)的还可原则上概括为含有对NCO基团具有不同反应性的活性氢的化合物,例如除了伯氨基团之外还含有仲氨基团,或者除了氨基(伯或仲)之外还含有OH基团的化合物。

这样的实例为伯/仲胺,例如3-氨基-1-甲氨基丙烷、3-氨基-1-乙氨基丙烷、3-氨基-1-环己基氨基丙烷、3-氨基-1-甲氨基丁烷,以及烷醇胺如N-氨基乙基乙醇胺、乙醇胺、3-氨基丙醇、新戊醇胺且特别优选二乙醇胺。在用于制备PU分散体(I)的情况下,这些被用作增链剂,以及在用于制备PU分散体(II)的情况下,它们被用作链终止物。

适当时,聚氨酯树脂还可包括I.4)和/或II.4)单元,其在每种情况中位于链末端并终止所述末端。这些单元一方面衍生自对NCO基团为反应性的单官能化合物,例如单胺,特别是单仲胺或一元醇。此处可以提及的实例包括如下:乙醇、正丁醇、乙二醇一丁醚、2-乙基己醇、1-辛醇、1-十二烷醇、1-十六烷醇、甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、月桂胺、十八胺、异壬氧基丙胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、N-甲氨基丙胺、二乙基(甲基)氨基丙胺、吗啉、哌啶、及其适当取代的衍生物、由二伯胺和单羧酸形成的酰胺-胺、二伯胺的单酮亚胺(monoketime)、伯/叔胺,如N,N-二甲基氨基丙胺等等。

离子及潜在的离子亲水化合物I.5)和II.5)表示的所有这样的化合物,其含有至少一个异氰酸酯反应性基团和至少一个官能度,如 COOY 、 $\text{-SO}_3\text{Y}$ 、 -PO(OY)_2 (Y例如=H、 NH_4^+ 、金属阳离子)、 -NR_2 、 -NR_3^+ (R=H、烷基、芳基),其与含水介质的相互作用达到取决于pH的

离解平衡，并且可能具有负、正或中性电荷。优选的异氰酸根反应性基团为羟基或氨基。

满足组分I.5)或II.5)定义的合适的离子或潜在离子亲水化化合物为例如：单和二羟基羧酸、单和二氨基羧酸、单和二羟基磺酸、单和二氨基磺酸以及单和二羟基膦酸或单和二氨基膦酸和他们的盐，如二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、羟基新戊酸、N-(2-氨基乙基)- β -丙氨酸、2-(2-氨基乙基氨基)乙烷磺酸、亚乙基-二胺基丙基磺酸或丁基磺酸、1,2-或1,3-丙二胺- β -乙基磺酸、苹果酸、柠檬酸、羟基乙酸、乳酸、甘氨酸、丙氨酸、牛磺酸、赖氨酸、3,5-二氨基苯甲酸、IPDI和丙烯酸的加合物(EP-A 0 916 647, 实施例1)和其碱金属和/或铵盐，亚硫酸氢钠与丁基-2-烯-1,4-二醇、聚醚磺酸酯的加合物、2-丁烯二醇和NaHSO₃的丙氧基化的加合物，例如描述于DE-A 2446440(5-9页，式I-III)，和包含可转变为阳离子基团、胺基单元(例如N-甲基二乙醇胺)的单元的化合物，作为亲水合成组分。还可额外地使用环己基氨基丙磺酸(CAPS)例如WO-A 01/88006中的，例如作为满足组分I.5)或II.5)定义的化合物。

优选的离子或潜在离子化合物I.5)具有羧基或羧酸根和/或磺酸根基团和/或铵基团。特别优选的离子化合物I.5)是含有羧基和/或磺酸根基团作为离子或潜在的离子基团的那些，例如N-(2-氨基乙基)- β -丙氨酸、2-(2-氨基乙基氨基)乙烷磺酸或IPDI与丙烯酸的加合物(EP-A 0 916 647, 实施例1)以及二羟甲基丙酸的盐。

优选的离子或潜在离子化合物II.5)具有羧基和/或羧酸根基团。特别优选的离子化合物II.5)为二羟基羧酸，非常优选的是 α, α -二羟甲基羧酸，例如2,2-二羟甲基乙酸、2,2-二羟甲基丙酸、2,2-二羟甲基丁酸、2,2-二羟甲基戊酸或二羟基琥珀酸。

满足组分I.6)或II.6)定义的合适的非离子亲水化化合物为例如含有至少一个羟基或氨基基团的聚氧化烯醚。这些聚醚包括30wt%-100wt%的衍生自环氧乙烷的单元部分。

非离子亲水化化合物还包括，例如，每分子含有平均5-70(优选7-55)个环氧乙烷单元的一氢聚环氧烷聚醚醇，例如可以以常规方式通过烷氧基化适当的起始物分子而获得(例如，参见Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4th edition, volume 19, Verlag

Chemie, Weinheim 31-38页).

合适的起始物分子的实例是饱和一元醇，例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、戊醇异构体、己醇、辛醇和壬醇、正癸醇、正十二烷醇、正十四烷醇、正十六烷醇、正十八烷醇、环己醇、异构的甲基环己醇或羟甲基环己烷、3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷或四氢糠醇、二乙二醇单烷基醚，如二乙二醇一丁醚，例如，不饱和醇如烯丙醇，1,1-二甲基烯丙基醇或油醇，芳香醇如酚，异构的甲酚或甲氧基酚，芳脂族醇如苯甲醇、茴香醇或肉桂醇，仲一元胺如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二丁胺、双(2-乙基己基)胺、N-甲基-和N-乙基环己基氨或二环己胺以及杂环的仲胺如吗啉、吡咯烷、哌啶或1H-吡唑。优选的起始物分子为饱和的一元醇。特别优选使用二乙二醇醇一丁醚作为起始物分子。

适合用于烷氧基化反应的烯化氧特别是环氧乙烷和环氧丙烷，其可以以任何顺序或者作为烷氧基化反应中的混合物使用。

所述聚烯化氧聚醚醇是直链聚环氧乙烷聚醚或混合的聚烯化氧聚醚，其烯化氧单元的至少30mol%，优选至少40mol%由环氧乙烷单元构成。优选的非离子化合物为包含至少40mol%环氧乙烷单元但不超过60mol%环氧丙烷单元的单官能混合的聚环氧烷聚醚。

对于PU聚合物(I)，优选使用满足组分I.5)和I.6)定义的离子和非离子亲水化试剂的组合。特别优选的是非离子和阴离子亲水化试剂的组合。

根据组分II.5)的限定，PU聚合物(II)优选展示出纯的离子亲水化。

优选使用5wt%-45wt%的组分I.1)，50wt%-90wt%的组分I.2)，化合物I.3)和I.4)总计1wt%-30wt%，0-12wt%的组分I.5)，0-15wt%的组分I.6)，I.5)和I.6)总计0.1wt%-27wt%且所有组分总计100wt%。

特别优选使用10wt%-40wt%的组分I.1)，60wt%-85wt%的组分I.2)，化合物I.3)和I.4)总计1wt%-25wt%，0-10wt%的组分I.5)，0-10wt%的组分I.6)，I.5)和I.6)总计0.1wt%-20wt%且所有组分总计100wt%。

更为特别优选使用15wt%-40wt%的组分I.1)，60wt%-82wt%的组分I.2)，化合物I.3)总计1wt%-20wt%，0-8wt%的组分I.5)，0-10wt%的组分I.6)，I.5)和I.6)总计0.1wt%-18wt%且所有组分总计100wt%。

本发明的涂覆材料包括以含水PU分散体(I)的形式使用的PU聚合物(I)。

用于制备PU分散体(I)的方法可以以一个或多个阶段,在均相中,或者于多阶段反应情况下部分地在分散相中进行。在I.1)-I.6)完全或部分加聚之后,存在分散、乳化或溶解步骤。任选地,该步骤之后为在分散相中的进一步的加聚或改性。

含水PU分散体(I)可以使用所有的现有技术方法制备,例如预聚物混合方法、丙酮方法或熔融分散方法。PU分散体(I)优选通过丙酮法制备。

对于通过丙酮法制备PU分散体(I),应该不包含任何伯或仲氨基团的成分I.2)-I.6)和用于制备异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物的聚异氰酸酯组分I.1)通常全部或部分地作为初始进料引入并且任选地通过溶剂稀释并被加热至50-120℃的温度,所述溶剂可与水混溶但是对于异氰酸酯基团是惰性的。为了促进异氰酸酯加成反应,可以使用聚氨酯化学领域公知的催化剂。优选二月桂酸二丁基锡。

合适的溶剂是常用的脂族、酮官能溶剂,例如丙酮或丁酮,其例如可以不仅在生产的开始时加入,而且如果需要,可以在之后分部分加入。优选丙酮和丁酮。

随后,在反应开始时还没有加入的I.1)-I.6)的任何成分以计量方式加入。

在制备聚氨酯预聚物的情况中,异氰酸酯基团对异氰酸酯-反应性基团的摩尔比率为1.0-3.5,优选为1.1-3.0,更优选1.1-2.5。

组分I.1)-I.6)形成预聚物的反应部分地或完全地进行,但优选完全地进行。由此,获得包含游离异氰酸酯基团的聚氨酯预聚物,为块状物或处于溶液中。

如果聚氨酯预聚物的制备还没有在起始分子中进行,则该聚氨酯预聚物的制备之后跟随着或者同时伴随着从阴离子和/或阳离子分散基团的部分或完全的盐形成。在阴离子基团的情况中,这使用碱例如叔胺完成,例如每一烷基中具有1-12(优选1-6)个碳原子的三烷基胺。其实例为三甲胺、三乙胺、甲基二乙基胺、三丙胺和二异丙基乙基胺。烷基基团例如还可携带羟基基团,如二烷基一元链烷醇胺、烷基二链烷醇胺和三链烷醇胺的情况。可以使用的中和剂也任选地为无机碱,

例如氨或氢氧化钠和/或氢氧化钾。优选三乙胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺或二异丙基乙胺。

基于阴离子基团的摩尔数，碱的摩尔量为50%-100%，优选70%-100%。在阳离子基团的情况中，使用硫酸二甲酯或琥珀酸。如果仅仅使用了含有醚基团的非离子亲水化的化合物I.6)，则省略中和步骤。中和也可以与分散同时发生，其中分散水已经包含了中和剂。

在该方法随后的另一步骤中，如果其还没有发生或者仅仅部分地发生，则所得聚合物通过脂族酮例如丙酮或丁酮的方式溶解。

此后， NH_2 -和/或 NH 官能性组分可能与余下的异氰酸酯基团反应。该链增长/终止可以在溶剂中于分散前或分散期间进行，或者在水中在分散之后进行。链增长优选在水中分散之前进行。

在使用满足I.5)的定义并包含 NH_2 或 NH 基团的化合物进行链增长时，优选在分散前进行预聚物的链增长。

链增长的程度，也就是用于链增长的化合物的NCO反应性基团与预聚物的游离NCO基团的当量比率为40%-150%，优选70%-120%，更优选80%-120%。

胺(aminic)组分[I.3)、I.4)、I.5)]在本发明的方法中可以任选地以水稀释或溶剂稀释的形式使用，单独地或者以混合物使用，原则上可以以任何顺序加入。

如果还使用了水或者溶剂作为稀释剂，则稀释剂的含量优选为70wt%-95wt%。

PU分散体(I)从预聚物的制备在链增长之后发生。为此目的，将溶解的并且链增长后的聚氨酯预聚物在强剪切下(如果需要的话，例如强烈搅拌)引入分散水中，或者相反地，将分散水搅拌加入预聚物溶液中。优选将水加入溶解的预聚物中。

通常，随后通过蒸馏除去在分散步骤之后仍然存在于分散体中的溶剂。实际上也可以在分散期间进行除去。

取决于中和程度和存在的离子基团的量，可以使分散非常良好，以便分散体最终具有溶液的外观，然而也可使用非常粗糙的制剂，并且同样是足够稳定的。

PU分散体(I)的固体含量为25%-65%，优选30%-60%并更优选40%-60%。

进一步地，可以通过聚丙烯酸酯的方式对PU分散体(I)进行改性。为此目的，在这些聚氨酯分散体中进行烯属不饱和单体（实例为（甲基）丙烯酸和具有1-18个碳原子的醇的酯、苯乙烯、乙烯基酯或丁二烯）的乳液聚合。

本发明的涂覆材料包括PU聚合物(II)，其在制备的过程中或者转化为含水形式，并因此作为分散体存在，或者作为可与水混溶但是对异氰酸酯基团来说为惰性的溶剂中的溶液存在。

可交联的聚氨酯聚合物(II)可以通过通常的现有技术方法制备。它们包含羧酸基团和/或磺酸基团，优选羧酸基团，其可能已经至少部分地被中和了，如亲水基团。

归入组分II.2)-II.6)的化合物还可包括C=C双键，其可能来自于例如长链脂族羧酸或脂肪醇。也可以由烯属双键进行官能化，例如，通过并入烯丙基基团或丙烯酸或者甲基丙烯酸及其各自的酯。

可交联PU聚合物(II)通常如下制备：首先，从满足组分II.1)-II.6)定义的化合物制备异氰酸酯官能性预聚物和，在第二反应步骤中，通过非水介质中与满足组分II.3)、II.4)和II.5)定义的化合物反应，获得OH和/或NH官能性聚氨酯，例如EP-A 0355682, p. 4, 11.39-45中所述。或者所述制备可以如下发生：通过非水性介质中使组分II.1)至II.6)反应而直接形成包含OH和/或NH基团的聚氨酯树脂，例如EP-A0427028, p. 4, 1.54-p. 5, 1.1中所述。

用于合成该预聚物的满足组分II.2)定义的化合物可以但并非必须在减压下预先经受一个蒸馏步骤。为此目的，优选这些化合物在薄膜蒸发器中以连续地进行蒸馏，温度大于或等于150℃，优选在170-230℃，更优选180-220℃，在小于或等于10毫巴的低压下，优选小于或等于2mbar，更优选小于或等于0.5mbar。在这些条件下分离出低分子量非反应性挥发部分。在蒸馏过程中，分离出的挥发性部分为0.2wt%-15wt%，优选0.5wt%-10wt%，更优选1wt%-6wt%。

通常在0℃-140℃的温度下去除预聚物制剂，这取决于所用异氰酸酯的反应活性。优选组分II.1)和II.2)所使用的方式使所得的NCO/OH比率为0.5-0.99/1，优选0.55-0.95/1，且更优选0.57-0.9/1。

为了促进氨酯化(urethanization)反应，可以使用合适的催化剂，例如本领域技术人员所公知的用于促进NCO/OH反应的用途的那些。

其实例为叔胺如三乙胺或重氮双环辛烷，有机锡化合物如氧化二丁基锡、二月桂酸二丁基锡或双(2-乙基己酸)锡，或者其它有机金属化合物。

优选在对于异氰酸酯基团为惰性的溶剂存在下进行预聚物制备。为此目的特别合适的是与水相容的溶剂，例如醚、酮和酯以及 N-甲基吡咯烷酮。该溶剂的量有利地不超过 30wt%，且优选处于 10wt%-25wt% 的范围，在每一情况中基于聚氨酯树脂和溶剂的总量。

结合入可以以此方式获得的预聚物中的酸基团被至少部分地中和。这可以在预聚物制备期间或之后，也可在于水中分散期间或之后，通过加入合适的中和剂来完成（也可参见 PU 分散体 (I)）。其实例之一是二甲基乙醇胺，其优选作为中和剂。通常，所使用的中和剂与预聚物的酸基团的摩尔比率为 0.3:1-1.3:1，优选 0.4:1-1:1。

中和步骤优选在预聚物制备之后进行，原则上在 0-80℃，优选 40-80℃ 的温度下操作。

此后，通过加入水或者将羟基和/或氨基官能性聚氨酯引入到水中，羟基和/或氨基官能性聚氨酯被转化为含水分散体。

可以根据上述程序获得的 PU 聚合物(II)的树脂的数均分子量 M_n 为 1000-30000，优选 1500-10000，酸数值为 10-80，优选 15-40mg KOH/g，和 OH 含量为 0.5wt%-6wt%，优选 1.0wt%-4%。

PU 分散体 (I) 和 (II) 可以包括抗氧化剂和/或光稳定剂和/或其它助剂和添加剂作为组分 I.7)/II.7)。

作为光稳定剂和抗氧化剂 I.7)或 II.7)，可以任选使用对于聚氨酯或聚氨酯分散体来说公知的任选所有添加剂，例如描述于“Lichtschutzmittel für Lacke” (A. Valet, Vincentz Verlag, Hanover, 1996)和“Stabilization of Polymeric Materials” (H. Zweifel, Springer Verlag, Berlin, 1997)。优选的稳定剂为空间位阻酚（酚类抗氧化剂）和/或基于 2,2,6,6-四亚甲基哌啶的空间位阻胺（位阻胺光稳定剂，HALS 光稳定剂）。进一步地，对于 PU 分散体来说公知的所有助剂和添加剂，例如乳化剂、消泡剂和增稠剂，均可存在于所述 PU 分散体中。最后，还可将填料、增塑剂、颜料、炭黑溶胶和二氧化硅溶胶、铝分散体、粘土分散体和石棉分散体并入到 PU 分散体中。

还存在于本发明的涂覆材料中的是交联剂 III)。取决于对交联剂的

选择，可以制备单组分漆料和双组分漆料。对于本发明的目的，单组分漆料意味着这样的涂覆组合物，其中粘合剂组分和交联剂组分可以一起储存，而交联反应不会发生至任何显著的程度或者任何对后续应用有害的程度。交联反应仅仅在应用时，在交联剂活化后发生。该活化可以例如由温度的增加带来。对于本发明的目的，双组分漆料意味着这样的涂覆组合物，其中粘合剂组分和交联剂组分由于它们的高反应活性必须在分开的容器中储存。所述两种组分在即将应用之前才进行混合，它们通常不需要附加的活化就能发生反应。然而，为了促进所述交联反应，还可以使用催化剂或者采用相对较高的温度。

合适的交联剂 III) 的实例包括嵌段或非嵌段聚异氰酸酯交联剂、酰胺-和胺-甲醛树脂、酚树脂、醛树脂和酮树脂，例如酚醛树脂、甲阶酚醛树脂、呋喃树脂、尿素树脂、氨基甲酸酯树脂、三嗪系树脂、三聚氰胺树脂、苯并胍胺树脂、氨基脲树脂、苯胺树脂，例如描述于“Lackkunstharze”, H. Wagner, H.F. Sarx, Carl Hanser Verlag Munich, 1971。优选聚异氰酸酯。

作为组分 III) 的交联剂，特别优选使用具有游离异氰酸酯基团的聚异氰酸酯，因为所得的含水聚氨酯漆料显示出特别高的漆料性能水平。合适的交联剂 III) 的实例包括 1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷、1,6-己二醇二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合环己烷或双(4-异氰酸根合环己烷)甲烷或 1,3-(双-2-异氰酸根合丙基-2-基)苯或基于漆料聚异氰酸酯的交联剂，所述聚异氰酸酯例如为包含如下的聚异氰酸酯：异氰酸酯二聚体、缩二脲、异氰脲酸酯或亚氨基噁二嗪二酮基团，并且由 1,6-己二醇二异氰酸酯、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷或双(4-异氰酸根合环己烷)甲烷，或者包含尿烷基团并基于如下的漆料聚异氰酸酯：2,4-和/或 2,6-二异氰酸根合甲苯或 1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷，这是一方面，而另一方面，基于低分子量多羟基化合物例如三羟甲基丙烷、异构的丙二醇或丁二醇、或这些多羟基化合物的任何所需混合物。

本发明还提供了包括本发明的涂覆材料的双组分漆料。

任选地，可以将包含游离异氰酸基基团的所述化合物通过与封闭剂反应而转化为活性较低的衍生物，然后这些活性较低的衍生物仅仅在例如活化之后，在相对高温下进行反应。对于这些聚异氰酸酯合适

的封闭剂的实例为单羟基醇，例如甲醇、乙醇、丁醇、己醇、环己醇、苯甲醇、脞例如丙酮脞、甲基乙基酮脞、环己酮脞，内酰胺例如 ϵ -己内酰胺、酚、胺例如二异丙基胺或二丁胺、二甲基吡唑或者三唑、以及丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯或丙二酸二丁酯。

非常特别优选的是使用包含游离的异氰酸基基团且基于脂族、脂环族、芳脂族和/或芳族异氰酸酯（优选脂族或脂环族异氰酸酯）的上述类型的低粘度、疏水或亲水化的聚异氰酸酯，因为以此方式可以实现漆料膜特别高水平的耐受性。这些聚异氰酸酯通常在 23℃ 具有 10-3500mPas 的粘度。

如果需要，为了使粘度降低到所述的范围之内水平，可以将聚异氰酸酯与少量的惰性溶剂作为掺合物使用。三异氰酸根合壬烷也可单独或作为混合物用于组分 III) 中。

此处所述的 PU 聚合物 I) 和 II) 通常是充分亲水的，使得即使是来自组分 III) 的疏水交联剂的分散性也能得到保证。然而，如果需要，还可以加入外部乳化剂，例如本领域技术人员所公知的那些。

但是，此外还可以在组分 III) 中使用水溶性或水分散性的聚异氰酸酯，例如可以通过由羧酸酯、磺酸酯和/或聚环氧乙烷基团和/或聚环氧乙烷/聚环氧丙烷基团的改性获得的那些。

当然，原则上还可在组分 III) 中使用不同的上述类型交联剂的混合物。

进一步地，适合作为组分 IV) 的成膜树脂是在水中可溶、可乳化或可分散的聚合物，并且其与组分 I)-III) 的构成成分不同。其实例为任选地含环氧基团的聚酯、聚氨酯、丙烯酸聚合物、乙烯基聚合物如聚乙酸乙烯基酯、聚氨酯分散体、聚丙烯酸酯分散体、聚氨酯-聚丙烯酸酯杂混分散体、聚乙烯基醚和/或聚乙烯基酯分散体、聚苯乙烯分散体和/或聚丙烯腈分散体。所述组分 IV) 的成膜树脂的固含量优选为 10wt% -100wt%，更优选 30wt% -100wt%。

类似地，本发明还提供了用于制备本发明水性涂覆材料的方法，其特征在于 PU 聚合物 (I) 和 PU 聚合物 (II) 分散于水中并且与交联剂 (III) 和任选地与成膜树脂 IV) 混合。

同样地，PU 聚合物 (II) 可在与水混溶的溶剂中作为溶液存在，该溶剂对于对于异氰酸酯基团来说是惰性的，且 PU 聚合物 (II) 可通

过被引入 PU 分散体 (I) 从而被转移到水相, 并且随后与交联剂 (III) 以及任选地与成膜树脂 IV) 混合。

对交联剂 III) 与对其为反应性的组分 II) 和任选地 IV) 的化合物之间的比率进行选择, 以便造成来自 II) 和 IV) 的交联剂反应性基团 (例如 OH 基团) 与交联剂的反应性基团 (在异氰酸酯的情况下为 NCO 基团) 的比率为 0.5:1.0-3.5:1.0, 优选 1.0:1.0-3.0:1.0 且更优选 1.0:1.0-2.5:1.0。

组分 I)、II) 和 IV) 的混合物包含优选 5wt%-95wt%, 更优选 25wt%-75wt% 的组分 II), 并且对 I) 和 IV) 的量进行选择以使得 I)、II) 和 IV) 的总量为 100wt%。

作为常用的漆料助剂和添加剂的本领域技术人员公知的物质可以存在于本发明的涂覆材料中, 例如消泡剂、增稠剂、颜料、分散助剂、消光剂、催化剂、防结皮剂、防沉降剂和/或乳化剂, 以及提高所需的柔软触感效果的添加剂。制备期间将所述添加剂/助剂加入到本发明的涂覆材料中或者并入其中的时间点无关紧要。

本发明的水性涂覆材料适合于在其中水性涂料和涂覆体系经受对所采用的膜表面质量/耐受性严格要求的所有领域中使用, 例如矿物建筑材料表面的涂覆、木材或木基材料的涂覆和密封、金属表面的涂覆 (金属涂覆)、沥青或含沥青覆盖物的涂覆和涂布、各种塑料表面的涂覆和密封 (塑料涂覆)、以及作为高光清漆。

然而, 本发明涂覆材料的一个优选用途是软触感效果漆料的生产, 其确保了良好的耐水解性以及非常优异触觉性能。这样的涂覆材料优选地用于塑料或木材的漆料中, 其中通常在室温至 130℃ 之间的温度下发生固化。将非嵌段聚异氰酸酯作为交联剂的双组分技术使得能够在上述范围内的相对低固化温度下进行使用。

由此, 本发明还提供了包括本发明所述涂覆材料的软触感漆料。

本发明的水性涂覆材料通常用于单涂层漆料中或透明涂层中或多涂层体系的顶涂膜 (最顶层膜) 中。

可以通过任何的多种喷涂方法使用单组分或者在适当的情况中使用双组分喷涂单元来制造所述涂层, 例如气压喷涂、无空气喷涂或静电喷涂方法。包括本发明粘合剂分散体的漆料和涂覆材料可以替代性地通过其它方法进行施加, 例如通过刷涂、辊涂或者刀涂。

本发明还提供了多涂层体系，其特征在于为透明涂层或顶涂层的最顶层涂层包括含有本发明涂覆材料的软触感漆料。

实施例

除非另有指明，否则所有的百分比应理解为表示重量百分比。

所用的物质和简称

二氨基磺酸盐:	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ (于水中 45%)
Bayhydrol [®] XP 2429:	脂族羟基官能性聚氨酯-聚脲分散体，固含量为 55% (Bayer AG, Leverkusen, DE)
Bayhydrol [®] XP 2441:	脂族羟基官能性聚氨酯-聚脲分散体，于 N-甲基吡咯烷酮中 75% (Bayer AG, Leverkusen, DE)
Desmophen [®] 2020:	聚碳酸酯多元醇，OH 数为 56mg KOH/g，数均分子量为 2000 g/mol (Bayer AG, Leverkusen, DE)
PolyTHF [®] 2000:	聚丁二醇多元醇，OH 数为 56mg KOH/g，数均分子量为 2000 g/mol (BASF AG, Ludwigshafen, DE)
PolyTHF [®] 1000:	聚丁二醇多元醇，OH 数为 112mg KOH/g，数均分子量为 1000 g/mol (BASF AG, Ludwigshafen, DE)
聚醚 LB 25:	(基于环氧乙烷/环氧丙烷的单官能性聚醚，数均分子量为 2250 g/mol，OH 数为 25mg KOH/g (Bayer AG, Leverkusen, DE)
BYK 348:	润湿剂 (BYK-Chemie, Wesel, DE)
Tego-Wet [®] KL 245:	流动添加剂，于水中 50% (Tegochemie, Essen, DE)
Aquacer [®] 535:	蜡乳液 (BYK-Chemie, Wesel, DE)
消泡剂 DNE:	消泡剂 (K. Obermayer, Bad Berleburg, DE)
Sillitin [®] Z 86:	填料 (Hoffmann & Söhne, Neuburg, DE)
Pergopak [®] M 3:	填料、消光剂 (Martinswerk, Bergheim, DE)
Talkum [®] IT	消光剂 (Norwegian Talc, Frankfurt, DE)

extra:

Bayferrox[®] 318 彩色颜料 (黑色) (Bayer AG, Leverkusen, DE)

M:

OK 412: 消光剂 (Degussa, Frankfurt, DE)

Bayhydur[®] 3100: 基于六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 的亲水脂族聚异氰酸酯, 异氰酸根含量为 17.4% (Bayer AG, Leverkusen, DE)

Bayhydur[®] VPLS 2306: 亲水改性的、基于六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 的脂族聚异氰酸酯, 异氰酸根含量为 8.0% (Bayer AG, Leverkusen, DE)

Desmodur[®] XP 2410: 基于六亚甲基二异氰酸酯的低粘度脂族聚异氰酸酯, 异氰酸根含量为 24.0% (Bayer AG, Leverkusen, DE)

MPA: 乙酸 1-甲氧基-2-丙基酯

根据 DIN-EN ISO 3251 确定固含量。

除非另外指明, 否则 NCO 含量根据 DIN-EN ISO 11909 容量地确定。

实施例 1: 对比实施例 (组分 I)

Bayhydrol[®] PR 240: 基于聚酯的阴离子亲水化的 PU 分散体, 固含量为 40%, 且平均粒径为 100-300nm (Bayer AG, Leverkusen, DE)

实施例 2: 非官能性 PU 分散体 (组分 I)

将 144.5 g 的 Desmophen[®] 2020、188.3 g 的 PolyTHF[®] 2000、71.3 g 的 PolyTHF[®] 1000 和 13.5 g 聚醚 LB 25 加热到 70℃。随后在 70℃ 下 5 分钟内加入 59.8 g 六亚甲基二异氰酸酯和 45.2 g 异佛尔酮二异氰酸酯的混合物, 并在回流下搅拌混合物直至达到理论上的 NCO 值。在 50℃ 下使用 1040 g 丙酮溶解制得的最终预聚物, 并随后在 10 分钟内计量添加 1.8 g 水合肼、9.18 g 二氨基磺酸盐和 41.9 g 水的溶液。然后搅拌 10 分钟。在加入 21.3 g 异佛尔酮二胺和 106.8 g 水的溶液之后, 通过在 10 分钟内加入 395 g 水进行分散。接着通过真空蒸馏除去溶剂以得到可稳定储存的固含量为 50.0% 的分散体。

使用实施例 1-2, 对软触感涂层的生产进行了如下性能测试:

在预先分散之后，使用实验室摇动器进行分散而制得贮备涂料。颜料浆（millbase）的温度不应该超过 40℃。随后在 O412 中搅拌大约 10 分钟。在交联之后，将漆料体系调节为大约 30 s 的流动时间（DIN ISO 2431，5 mm 喷嘴）并且常规地喷涂到 Bayblend® T 65 上。干膜涂层厚度为 30-40 微米。

表 1 实施例 3-8 的性能（本发明的）

实施例	3	4	5	6	7	8
组分 I:						
实施例 2	79.4	79.4	79.4	79.4	79.4	79.4
组分 II:						
Bayhydrol® XP 2429	-	-	-	72.8	72.8	72.8
Bayhydrol® XP 2441	52.6	52.6	52.6	-	-	-
添加剂/颜料:						
消泡剂 DNE	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5	0.6
Tego® Wet KL 245	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Byk® 348	1.4	1.3	1.4	1.4	1.3	1.4
Aquacer® 535	4.0	3.9	4.0	4.0	3.9	4.0
Sillitin® Z 86	9.2	9.0	9.3	9.4	9.0	9.3
Pergopak® M 3	13.8	13.5	14.0	13.9	13.6	14.0
Talkum IT extra	4.6	4.5	4.7	4.6	4.5	4.7
Bayferrox® 318 M	36.9	36.1	37.4	37.0	36.2	37.4
OK 412	4.6	4.5	4.7	4.6	4.5	4.7
水，软化的	104.8	96.5	103.4	66.3	65.2	73.2
总计	312.7	302.7	312.4	294.8	291.8	302.4
流动时间 ISO 5 杯 (测试规范 01)	27 s	31 s	31 s	25 s	29 s	29 s
pH (测试规范 KCS 5.02.07)	7.2			7.2		
组分 III:						
Bayhydur® 3100, 于MPA中75%	16.4	-	-	16.5	-	-
Bayhydur® XP 2487, 80% 供应形式	-	12.9	-	-	13.0	-
Bayhydur® VP LS 2306: D'dur XP 2410 (1:1), 于MPA中75%	-	-	17.9	-	-	18.0
100 g 组分 A: 组分 B	5.2	4.3	5.7	5.6	4.4	5.9
NCO/OH 比率	1.5					

施加条件：大约 23℃ 和 55% 相对湿度。

干燥条件: 10min/RT、30min/80℃和大约 16 h/60℃老化

表 2 实施例 9-14 的性能 (对比实施例)

实施例	9	10	11	12	13	14
组分 I:						
实施例1	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
组分 II:						
Bayhydrol [®] XP 2429	-	-	-	72.8	72.8	72.8
Bayhydrol [®] XP 2441	52.6	52.6	52.6	-	-	-
添加剂/颜料:						
消泡剂 DNE	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5	0.6
Tego [®] Wet KL 245	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Byk [®] 348	1.4	1.3	1.4	1.4	1.3	1.4
Aquacer [®] 535	4.0	3.9	4.0	4.0	3.9	4.0
Sillitin [®] Z 86	9.2	9.0	9.3	9.4	9.0	9.3
Pergopak [®] M 3	13.8	13.5	14.0	13.9	13.6	14.0
Talkum IT extra	4.6	4.5	4.7	4.6	4.5	4.7
Bayferrox [®] 318 M	36.9	36.1	37.4	37.0	36.2	37.4
OK 412	4.6	4.5	4.7	4.6	4.5	4.7
水, 软化的	81.0	82.3	88.4	46.4	46.9	47.6
总计	309.5	309.1	318.0	295.5	294.1	297.4
流动时间 ISO 5杯 (测试规范 01)	28 s	29 s	29 s	27 s	29 s	28 s
pH (测试规范 KCS 5.02.07)	7.1			7.0		
组分 III:						
Bayhydur [®] 3100, 于MPA中75%	16.4	-	-	16.5	-	-
Bayhydur [®] XP 2487, 80% 供应形式	-	12.9	-	-	13.0	-
Bayhydur [®] VP LS 2306; D'dur XP 2410 (1:1), 于MPA中75%	-	-	17.9	-	-	18.0
100 g 组分 A: 组分 B	5.3	4.2	5.6	5.6	4.4	6.0
NCO/OH 比率	1.5					

施加条件: 大约 23℃和 55%相对湿度。

干燥条件: 10min/RT、30min/80℃和大约 16 h/60℃老化

表 4 在 90℃ 和大约 90% 相对湿度下 72 小时后的水解耐受性

实施例	0 值			72小时水解和在室温1小时再生后			
	P 硬度 ¹	CC ²	软化 ³	P 硬度 ¹	CC ²	软化 ³	外观 ⁴
3	HB	2	0	B	0-1	0	0
4	H	2	0	B	1	0	0
5	H	1-2	0	B	1	0	0
6	HB	2	0	B	1	0	0
7	HB	2	0	B	1	0	0
8	H	2	0	B	0-1	0	0
9	H	2	0	6B	0-1	5	1
10	HB	1-2	0	5B	0-1	5	2
11	HB	2-3	0	6B	0-1	5	2
12	HB	2	0	6B	1	5	3
13	HB	2	0	6B	1	5	3
14	H	2-3	0	6B	0	5	3

¹ 铅笔硬度测试:

铅笔硬度方法是用来确定漆料膜硬度的方法。不同硬度 (6B-7H) 的铅笔在涂覆的试样上在室温下如下进行测试: 对铅笔尖在水平方向进行研磨以提供平面的圆形区域。然后, 将铅笔以 45° 的角度相对于进行测试的漆料膜推动, 在其过程中所施加的力应该尽可能地保持恒定。当漆料表面首次出现损伤时确定其铅笔硬度值。

² 根据 DIN EN ISO 2409 的测定 (0 = 最佳值, 5 = 最差值)³ 膜软化的测试 (指甲测试):

通过膜指甲测试的方式确定膜的软化。通过指甲测试进行的软化评估如下:

不可划伤的 = 0 (最佳值); 可划伤至基材的 = 5 (最差值)

⁴ 0 = 令人满意的; 1 = 孤立的轻微痕迹; 2 = 轻微痕迹; 3 = 许多轻微痕迹

来自表 4 的结果表明，不仅本发明的涂层（实施例 3-8）而且对比涂层（实施例 9-14）均具有优异的触感和接近相同的涂层厚度。但是，在 90℃和大约 90%相对湿度下 72 小时的水解之后，对比实施例展现出相当可观的膜软化（由于水解而产生的降解），而得自本发明实施例 3-8 的涂层展示出根本没有软化。