



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104031232 B

(45)授权公告日 2018.05.29

(21)申请号 201410053611.2

(22)申请日 2009.07.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104031232 A

(43)申请公布日 2014.09.10

(30)优先权数据

08160100.7 2008.07.10 EP

(62)分案原申请数据

200980121213.7 2009.07.06

(73)专利权人 湛新比利时股份有限公司

地址 比利时德罗亨博斯

(72)发明人 J·范霍伦 S·卡佩勒

X·德吕泰勒 M·蒂勒曼斯

(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 冯奕

(51)Int.Cl.

C08G 18/73(2006.01)

C08G 18/67(2006.01)

C08G 18/34(2006.01)

C09D 175/14(2006.01)

(56)对比文件

WO 2007118781 A1, 2007.10.25,

审查员 李蔚慰

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

含水可辐射固化聚氨酯组合物

(57)摘要

本发明涉及水性组合物,其包含:5—90重量%可聚合烯属不饱和水分散性聚氨酯(A),和相对于聚氨酯(A)的重量,1—60重量%在25℃具有小于50g/l水溶解度的至少一种可聚合烯属不饱和化合物(B),和其用于制备高光泽涂料以及木材染色剂的应用。

1. 一种水性组合物, 包含:

-5—90重量%的可聚合烯属不饱和水分散性聚氨酯(A), 其包含至少0.2meq/g的脲基甲酸酯基团并且由以下组分的反应获得: 10—60重量%至少一种多异氰酸酯(i), 3—25重量%包含至少一个能与异氰酸酯基团反应的反应基团和至少一个直接或在与中和剂反应提供盐后能使聚氨酯可分散于水性介质中的基团的至少一种亲水化合物(ii), 和20—85重量%包含至少一个能与异氰酸酯基团反应的反应基团的至少一种可聚合烯属不饱和化合物(iii); 和

-相对于聚氨酯(A)的重量, 15—60重量%在25℃具有小于50g/l的水溶解度的至少一种可聚合烯属不饱和化合物(B), 其中化合物(B)是具有至多1000分子量的(甲基)丙烯酸酯。

2. 一种水性组合物, 包含:

-5—90重量%的可聚合烯属不饱和水分散性聚氨酯(A), 其包含至少0.2meq/g的脲基甲酸酯基团并且由以下组分的反应获得: 10—60重量%至少一种多异氰酸酯(i), 3—25重量%包含至少一个能与异氰酸酯基团反应的反应基团和至少一个直接或在与中和剂反应提供盐后能使聚氨酯可分散于水性介质中的基团的至少一种亲水化合物(ii), 和20—85重量%包含至少一个能与异氰酸酯基团反应的反应基团的至少一种可聚合烯属不饱和化合物(iii); 和

-相对于聚氨酯(A)的重量, 15—60重量%在25℃具有小于50g/l的水溶解度的至少一种可聚合烯属不饱和化合物(B), 其中化合物(B)是具有至多1000分子量的(甲基)丙烯酸酯;

其特征在于, 所述水性组合物通过包括如下步骤的方法制得:

- 包括化合物(i)和(iii)反应的第一步骤,
- 第二步骤, 包括第一步骤的产物与化合物(ii)的反应,
- 第三步骤, 其中在第二步骤后得到的产物进一步反应直到剩余异氰酸酯含量低于1meq/g;
- 第四步骤, 包括将第三步骤后得到的聚氨酯分散于水性介质中,
- 任选步骤, 包括与中和剂反应以使由化合物(ii)提供的亲水基团转化成阴离子盐,
- 包括加入烯属不饱和化合物(B)的步骤。

3. 根据权利要求1或2的水性组合物, 其中所述化合物(B)的量是相对于聚氨酯(A)重量的15—50重量%。

4. 根据权利要求1或2的水性组合物, 其中所述化合物(B)的量是相对于聚氨酯(A)重量的25—50重量%。

5. 一种水性组合物, 包含:

-10—60重量%的可聚合烯属不饱和水分散性聚氨酯(A), 其包含至少0.2meq/g的脲基甲酸酯基团并且由以下组分的反应获得: 10—60重量%至少一种多异氰酸酯(i), 3—25重量%包含至少一个能与异氰酸酯基团反应的反应基团和至少一个直接或在与中和剂反应提供盐后能使聚氨酯可分散于水性介质中的基团的至少一种亲水化合物(ii), 和20—85重量%包含至少一个能与异氰酸酯基团反应的反应基团的至少一种可聚合烯属不饱和化合物(iii); 和

-相对于聚氨酯(A)的重量,3—30重量%在25℃具有小于50g/l的水溶解度的至少一种可聚合烯属不饱和化合物(B),其中化合物(B)是具有至多1000分子量的(甲基)丙烯酸酯;和

-20—80重量%的水。

6.根据权利要求5的水性组合物,其中所述化合物(A)的量是25—50重量%,所述化合物(B)的量是5—20重量%,水的量是30—70重量%。

7.根据权利要求1、2和5中任一项的水性组合物,其中聚氨酯(A)通过包括以下步骤的方法获得:包括化学计量过量的多异氰酸酯(i)与可聚合烯属不饱和化合物(iii)的反应的第一步骤,包括第一步骤的产物与亲水化合物(ii)反应的第二步骤,和其中使剩余的由多异氰酸酯(i)提供的游离异氰酸酯基团反应得到脲基甲酸酯基团的第三步骤。

8.根据权利要求1、2和5中任一项的水性组合物,其中聚氨酯(A)包含1—6meq/g的烯属不饱和双键。

9.根据权利要求1、2和5中任一项的水性组合物,其中亲水化合物(ii)选自 α,α -二羟甲基链烷酸。

10.根据权利要求1、2和5中任一项的水性组合物,其中所述可聚合烯属不饱和化合物(iii)选自聚(甲基)丙烯酰基单羟基化合物。

11.根据权利要求1、2和5中任一项的水性组合物,其中所述可聚合烯属不饱和化合物(B)在25℃具有小于10g/l的水溶解度。

12.根据权利要求1、2和5中任一项的水性组合物,其中所述可聚合烯属不饱和化合物(B)选自包含至少两个(甲基)丙烯酰基和至多一个其他官能团的(甲基)丙烯酸酯化的化合物。

13.根据权利要求12的水性组合物,其中包含至少两个(甲基)丙烯酰基和至多一个其他官能团的(甲基)丙烯酸酯化的化合物选自己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二-季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯,和它们的混合物。

14.根据权利要求1、2和5中任一项的水性组合物,其中可聚合烯属不饱和化合物(B)选自烷氧基化的(甲基)丙烯酸酯化的化合物。

15.根据权利要求14的水性组合物,其中烷氧基化的(甲基)丙烯酸酯化的化合物选自(甲基)丙烯酸与包含至少2个羟基和0.3—3个烷氧基每个羟基的烷氧基化多元醇的酯化产物。

16.制备涂覆的基材或制品的方法,其中基材或制品用根据权利要求1—15任一项的组合物涂覆。

含水可辐射固化聚氨酯组合物

[0001] 本申请是中国专利申请200980121213.7的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及尤其适合于制备在各种基材例如木材和塑料上的涂层的含水可辐射固化的聚氨酯组合物。

背景技术

[0003] 可辐射固化聚氨酯分散体被长期已知为提供用于不同基材例如金属、不同木材和塑料的涂料,并且表现出好的机械和化学耐受性以及一些柔性。

[0004] 烯属不饱和聚氨酯已由多异氰酸酯、低和高分子量多元醇的混合物与羟基官能烯属不饱和单体制备。所得烯属不饱和聚氨酯预聚物的分子量有时通过用多胺增链甚至进一步增加。所得聚合物通常具有非常高的分子量并且由于高硬链段含量或者因为它们的玻璃转变温度 T_g 足够高而因此在辐射固化前主要进行物理干燥,所谓的无粘性的(tack free)。当聚合物含有硬脲链段时这尤其如此。烯属不饱和聚氨酯也可由异氰酸酯终止的聚氨酯预聚物用烯属不饱和单体,尤其是(甲基)丙烯酸酯化单体进行的封端来制备。

[0005] 这些可辐射固化组合物的已知缺陷是它们有限的提供非常平坦的涂层的能力,这使得它们不太适用于希望优良的镜面效果的应用。现有技术中已知的组合物通常不允许获得将高最终硬度、耐刮性和耐沾染性与优良镜面效果组合在一起的涂料。

[0006] 可辐射固化的树脂也已用于制备木材染色剂(stains)。木材染色剂通常包含悬浮于溶剂、水或有机溶剂的“载体”中的颜料,和粘结剂。它们被配制成以将染料或极细的颜料输送到木材表面的孔内,而不是在表面顶上产生膜。因此,染色剂给木质基材加上了颜色,而没有隐藏其的天然外貌。由于即使在同一块内木材吸收性的差异,所以与木材染色剂相关的典型困难涉及到颜色变化。另外,在砂磨密封剂(sanding sealer)施用期间颜料可能迁移到辊上。在施加可辐射固化染色剂以确保染色剂良好且均匀地渗透入木材结构之后,已知的可辐射固化的木材染色剂具有粘于使用的刷子上的缺点。刷子的定期清洁是令人厌烦而昂贵的。

发明内容

[0007] 令人惊奇地,我们现已发现克服这些问题的新的可辐射固化聚氨酯分散体。

[0008] 因此本发明涉及一种水性组合物,其包含:

[0009] —5—90重量%的可聚合的烯属不饱和水分散性聚氨酯(A),其由以下组分的反应获得:10—60重量%至少一种多异氰酸酯(i),3—20重量%包含至少一个能与异氰酸酯基团反应的反应基团和至少一个直接地或在与中和剂反应提供盐后能使聚氨酯可分散于含水性介质的基团的至少一种亲水化合物(ii),和20—85重量%包含至少一个能与异氰酸酯基团反应的反应基团的至少一种可聚合的烯属不饱和化合物(iii);和

[0010] —相对于聚氨酯(A)的重量,1—60重量%在25℃下具有小于50g/l水溶解度的至少

一种可聚合烯属不饱和化合物(B)。

[0011] 在本发明中,通过“可聚合的烯属不饱和基团”而意欲表示在辐射和/或(光)引发剂的影响下可以经历自由基聚合的碳-碳双键。可聚合烯属不饱和基团通常选自(甲基)丙烯酸和烯丙基基团,优选(甲基)丙烯酸基团,最优选丙烯酸基团。在本发明中,术语“(甲基)丙烯酸酯”将被理解为包括丙烯酰基和甲基丙烯酰基化合物或衍生物及其的混合物。

[0012] 可聚合烯属不饱和水分散性聚氨酯(A)优选通过包括以下步骤的方法获得:包括化学计量过量的化合物(i)与化合物(iii)反应的第一步骤,包括第一步骤的产物与化合物(ii)反应的第二步骤,和其中剩余的由化合物(i)提供的游离异氰酸酯基团反应得到脲基甲酸酯基团的第三步骤。

[0013] 该方法可以通过优选在基本无水条件下和在20℃—130℃、更优选30℃—100℃的温度下使化合物(i)和(iii)与化合物(ii)反应,直到异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团之间的反应基本完全而进行。异氰酸酯含量可以通过用胺滴定来追踪。

[0014] 反应物通常以对应于由化合物(i)提供的异氰酸酯基团对由化合物(ii)和(iii)提供的异氰酸酯反应性基团的当量比为约1.05:1—约2:1、优选约1.1:1—1.45:1的比例来使用。在该方法期间,通常使用催化剂来加快异氰酸酯对羟基的反应和使用抑制剂以防止反应性不饱和基团的自由基反应。在本发明范围内可以使用顺序的方法,在其期间将化合物(i)和/或化合物(ii)和/或(iii)以两份或几份递增地加入,或者以连续进料的方式。

[0015] 化合物(ii)和(iii)优选以1:2—1:10,更优选1:2—1:5的(ii):(iii)摩尔比使用。

[0016] 第三步骤优选在高温,通常80—130℃,优选90—110℃下进行直到剩余异氰酸酯含量低于0.5meq/g,优选低于0.1meq/g。

[0017] 一般而言在第四步骤中,通过将聚合物缓慢加入水或者反过来将水加入聚合物,使得到的聚氨酯分散于水性介质中。化合物(B)可在进行分散之前或之后加入。主要优选之前加入。通常该分散在高剪切混合下进行。通常,所述分散需要将由化合物(ii)提供的亲水基团例如羧酸或磺酸基团预先中和成阴离子盐。这通常通过将中和剂加入聚合物或水进行。合适的中和剂包括氨,叔胺例如三甲胺、三乙胺、三异丙基胺、三丁胺、N,N-二甲基环己基胺、N,N-二甲基苯胺、N-甲基吗啉、N-甲基哌嗪、N-甲基吡咯烷酮和N-甲基哌啶,和包含单价金属阳离子优选碱金属如锂、钠和钾以及阴离子如氢氧根、氢化物(hydrides)、碳酸根和碳酸氢根的无机碱。优选碱金属氢氧化物。最优选氢氧化钠。

[0018] 这些中和剂的总量可根据待中和的酸基团的总量计算。一般而言,使用约0.3:1—1.1:1的化学计量比。优选地,化学计量比为0.3:1—0.95:1,使得并非全部酸基团被中和。

[0019] 可聚合的烯属不饱和水分散性聚氨酯(A)优选包含至少0.2meq的脲基甲酸酯基团—NH—CO—N—CO—O—每g聚氨酯(固体)。更优选地,聚氨酯(A)中脲基甲酸酯基团的含量为至少0.3meq/g。含量通常不超过1meq/g。

[0020] 可聚合烯属不饱和水分散性聚氨酯(A)通常具有1—6meq/g、优选2—4meq/g的双键当量(每g固体的烯属双键的毫当量数目)。(甲基)丙烯酸酯化和烯属不饱和的基团的量通常通过核磁共振谱测量,并且以meq/g固体材料表示。将组合物样品在室温下干燥1天和在60℃下干燥12h,并且随后溶于N-甲基吡咯烷酮中。使用1,3,5-溴代苯作为内标物使样品进行¹H-NMR分析以测量(甲基)丙烯酸酯化和烯属不饱和的基团的摩尔浓度。分配给内标物

的芳族质子的峰与分配给(甲基)丙烯酸酯化和烯属不饱和的双键的峰之间的比较使得能够根据式 $(A \times B) / C$ 计算出(甲基)丙烯酸酯化和烯属不饱和的基团的摩尔浓度,其中A是由样品提供的¹H双键的积分,B是样品中内标物的摩尔数,和C是由内标物提供的¹H的积分。

[0021] 或者,(甲基)丙烯酸酯化和烯属不饱和的基团的量也可以通过在将过量二溴硫酸吡啶鎓加到所述不饱和基团(在作为溶剂的冰醋酸和作为催化剂的乙酸汞内)上之后的滴定方法来测量。所述的过量会在碘化钾的存在下释放出碘并且然后用硫代硫酸钠滴定该碘。

[0022] 可聚合烯属不饱和水分散性聚氨酯(A)优选在固化前是非物理干燥的或是粘性的。

[0023] 可聚合烯属不饱和的水分散性聚氨酯已例如描述于US5,596,065中。

[0024] 通过多异氰酸酯化合物(i)意在表示包含至少两个异氰酸酯基团的有机化合物。多异氰酸酯化合物通常包含不超过3个异氰酸酯基团。多异氰酸酯化合物(i)最优选为二异氰酸酯。多异氰酸酯化合物通常选自脂族、环脂族、芳族和/或杂环的多异氰酸酯或其的组合。脂族和环脂族多异氰酸酯的例子是1,6-二异氰酸根合己烷(HDI)、1,1'-亚甲基双[4-异氰酸根合环己烷](H12MDI)、5-异氰酸基-1-异氰酸根合甲基-1,3,3-三甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI)。包含超过2个异氰酸酯基团的脂族多异氰酸酯例如为上述二异氰酸酯的衍生物,如1,6-二异氰酸根合己烷缩二脲和异氰脲酸酯。芳族多异氰酸酯的例子是1,4-二异氰酸根合苯(BDI)、2,4-二异氰酸根合甲苯(2,4-TDI)、2,6-二异氰酸根合甲苯(2,6-TDI)、1,1'-亚甲基双[4-异氰酸根合苯](MDI)、亚二甲苯基二异氰酸酯(XDI)、四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯(TMXDI)、1,5-亚萘基二异氰酸酯(NDI)、联甲苯胺二异氰酸酯(TODI)和对-亚苯基二异氰酸酯(PPDI)。

[0025] 多异氰酸酯优选选自脂族和环脂族多异氰酸酯,更优选二异氰酸酯。尤其优选1,6-二异氰酸根合己烷(HDI)。

[0026] 用于合成聚氨酯聚合物(A)的多异氰酸酯化合物(i)的量通常为聚氨酯聚合物(A)的10-60重量%,优选10-50重量%并且更优选20-40重量%。

[0027] 亲水化合物(ii)通常为包含可展现出离子或非离子亲水性质的官能团的多元醇。优选地,其是包含一个或多个阴离子盐基团例如羧酸盐和磺酸盐基团,或者可转化成阴离子盐基团的酸基团例如羧酸或磺酸基团的多元醇。优选由通式 $(HO)_x R (COOH)_y$ 表示的羟基羧酸,其中R表示具有1-12个碳原子的直链或支化的烃残基,并且x和y独立地为1-3的整数。这些羟基羧酸的例子包括柠檬酸、苹果酸、乳酸和酒石酸。最优选的羟基羧酸是 α, α -二羟甲基链烷酸,其中在上述通式中x=2和y=1,例如2,2-二羟甲基丙酸和2,2-二羟甲基丁酸。

[0028] 亲水化合物(ii)的量通常为聚氨酯聚合物(A)的3-25重量%,优选5-20重量%。

[0029] 优选具有一个或多个能与异氰酸酯基团反应的反应基团和至少一个(甲基)丙烯酸酯化基团的可聚合烯属不饱和化合物(iii)。

[0030] 优选的是包含一个或多个不饱和官能团例如丙烯酸或甲基丙烯酸基团和基本一个能与异氰酸酯反应的亲核官能团,优选羟基的化合物。更优选(甲基)丙烯酰基单羟基化合物,更特别为聚(甲基)丙烯酰基单羟基化合物。特别优选丙烯酸酯。

[0031] 有用的化合物包括脂族和/或芳族多元醇与具有约1的剩余平均羟基官能度的(甲基)丙烯酸的酯化产物。优选的是(甲基)丙烯酸与三、四、五或六元多元醇或其的混合物的

偏酯化产物。在这方面,还可以使用这些多元醇与环氧乙烷和/或环氧丙烷或其混合物的反应产物,或者这些多元醇与内酯的反应产物,所述内酯在开环反应中加到这些多元醇上。合适的内酯的例子是 γ -丁内酯,和特别是 δ -戊内酯和 ϵ -己内酯。优选的是每个羟基官能团具有不超过3个烷氧基的那些烷氧基化多元醇和 ϵ -己内酯改性的多元醇。这些改性或未改性的多元醇与丙烯酸、甲基丙烯酸或其混合物进行偏酯化,直到达到所希望的剩余羟基官能度。

[0032] 特别优选的是包含至少两个(甲基)丙烯酸酯基官能团的化合物,例如甘油二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、甘油二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯和它们的(聚)乙氧基化和/或(聚)丙氧基化等价物。

[0033] 也可以使用由(甲基)丙烯酸与带有环氧官能团以及至少一个(甲基)丙烯酸官能团的脂族、环脂族或芳族化合物反应得到的化合物。也可以使用由脂族、环脂族或芳族酸与包含环氧基的(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯反应得到的化合物。

[0034] 其他合适的化合物是其中至少一个羟基官能团保持游离的具有线型和支化多元醇的(甲基)丙烯酸酯,比如在烷基中具有1—20个碳原子的(甲基)丙烯酸羟烷基酯。这类中的优选分子是(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯和(甲基)丙烯酸羟丁酯。

[0035] 在一个优选实施方案中,使用两种或更多种不饱和化合物(iii)的混合物。

[0036] 亲水化合物(iii)的量通常为聚氨酯聚合物(A)的20—85重量%,优选35—85重量%,更优选45—75重量%。

[0037] 优选地,可聚合烯属不饱和的水分散性聚氨酯(A)基本不含饱和多元醇,特别地基本不含饱和聚酯多元醇。

[0038] 一般而言,本发明的聚氨酯(A)的重均分子量(M_w)为3000—8000,更优选3000—6000。优选地,数均分子量(M_n)为1800—3500。优选地,多分散指数 M_w/M_n 为1—3,最优选约2。数均分子量 M_n 和重均分子量 M_w 通过GPC测量(在THF中在3xPLgel 5 μ m Mixed-D LS300x7.5mm柱上,用聚苯乙烯标准物校正的MW范围162—377400g/mol,在40℃下)。具有小于50g/l水溶解度的可聚合烯属不饱和化合物(B)优选选自包含一个或多个(甲基)丙烯酸酯基的(甲基)丙烯酸酯化合物。优选的化合物(B)是在25℃具有小于10g/l、更特别地小于5g/l水溶解度的那些。特别优选基本不水溶的那些。

[0039] 这类化合物(B)的例子包括环氧(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸(甲基)丙烯酸酯和较低分子量的(甲基)丙烯酸酯,及其混合物。所谓较低分子量的(甲基)丙烯酸酯,理解为具有至多1000、优选至多500分子量(M_w)的(甲基)丙烯酸酯。通过“较低分子量(甲基)丙烯酸酯”意在表示(a)多元醇和/或环氧化物与(b)(甲基)丙烯酸和/或它们的酯的酯化(酯交换)产物。之后,本发明的(甲基)丙烯酸酯(B)可以任选地被胺化。

[0040] 用于制备本发明的(甲基)丙烯酸酯(B)的多元醇(a)可以是改性的多元醇,例如与环氧乙烷和/或环氧丙烷和/或内酯的反应产物。使用的环氧化物(a)特别为聚环氧化物,例如聚丙二醇(PPG)的缩水甘油醚和/或二缩水甘油醚。

[0041] (甲基)丙烯酸酯与胺之间的反应已知为Michael加成。通常,将伯胺和/或仲胺用于制备这些氨基(甲基)丙烯酸酯。合适的伯和仲胺的例子是本领域公知的并且描述于例如W02008/000696和W02006/131259中。

[0042] 本发明的(甲基)丙烯酸酯可以与以下的一种或多种混合着来使用:氨基甲酸酯

(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸(甲基)丙烯酸酯;优选具有至多1000、优选至多500分子量(Mw)的那些。

[0043] 优选地,化合物(B)是单体或反应性稀释剂。

[0044] 根据根据本发明的第一和优选实施方案,化合物(B)选自包含至少两个(甲基)丙烯酰基和至多一个其他官能团的(甲基)丙烯酸酯化合物。特别优选的是包含至多一个羟基的(甲基)丙烯酸酯化合物。优选的是(甲基)丙烯酸与具有至多1、优选小于1的平均剩余羟基官能度的包含至少2个羟基的多元醇的酯化产物。特别优选非烷氧基化的化合物。任选地之后使这些(甲基)丙烯酸酯化合物(B)胺化。

[0045] 根据该第一实施方案,化合物(B)优选选自己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二-季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯,和它们的混合物。优选具有2—6个(甲基)丙烯酸酯基团、更特别为3—4个(甲基)丙烯酸酯基团的化合物(B)。特别优选三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯。

[0046] 根据本发明的第二优选实施方案,化合物(B)选自烷氧基化的(甲基)丙烯酸酯化合物。优选的化合物是乙氧基化和/或丙氧基化化合物。更优选具有0.3—3、尤其为1—2个烷氧基每个(甲基)丙烯酰基的烷氧基化度的化合物。任选地之后使这些(甲基)丙烯酸酯化合物(B)被胺化。

[0047] 特别优选包含至少两个(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯化合物,尤其是(甲基)丙烯酸与包含至少2个羟基和0.3—3个烷氧基每个羟基的烷氧基化多元醇的酯化产物。根据该第二实施方案,化合物(B)优选选自烷氧基化的新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯和烷氧基化的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。

[0048] 化合物(B)的量通常为聚氨酯(A)重量的1—60重量%,优选15—50,更优选25—50重量%。

[0049] 根据本发明的含水可辐射固化组合物优选包含10—60重量%、更优选25—50重量%的聚氨酯(A),3—30重量%、更优选5—20重量%的化合物(B)和20—80%、更优选30—70%的水。

[0050] 组合物可以进一步包含一种或多种光引发剂和/或各种其他添加剂,例如流变改性剂、增稠剂、聚结剂、消泡剂、润湿剂、粘结促进剂、流动和均化剂、杀生物剂、表面活性剂、稳定剂、抗氧化剂、蜡、填料、颜料、染料和色料(tints)。

[0051] 可以通过在分散于水中之前、期间或之后将化合物(B)加入聚氨酯(A)而获得可辐射固化的组合物。也可以在聚氨酯(A)合成期间加入化合物(B)。尤其当化合物(B)不含可与化合物(i)、(ii)或(iii)的任一种反应的官能团时,其可以在聚氨酯(A)的制备工艺的第二、第三或第四步骤的任一个之前、期间或之后加入。

[0052] 本发明还涉及制备例如上述的可辐射固化组合物的方法,所述方法包括:

[0053] -包括化合物(i)和(iii)反应的第一步骤,

[0054] -第二步骤,包括第一步骤的产物与化合物(ii)反应,

[0055] -第三步骤,其中在第二步骤后得到的产物进一步反应直到剩余异氰酸酯含量低于1meq/g;

- [0056] -第四步骤,包括第三步骤后得到的聚氨酯分散于水性介质中,
- [0057] -任选步骤,包括与中和剂反应以使由化合物(i i)提供的亲水基团转化成阴离子盐,
- [0058] -包括加入烯属不饱和化合物(B)的步骤。
- [0059] 中和步骤可以在第四步骤之前、期间或之后进行。
- [0060] 烯属不饱和化合物(B)的加入可以在反应的第二、第三步骤或第四步骤之后进行。当烯属不饱和化合物(B)是不含能与异氰酸酯基团反应的官能团的化合物时,化合物可以另外在反应的第二步骤之前或期间加入。
- [0061] 根据本发明的组合物和方法是有利的,因为它们能够提供具有低挥发性有机含量(VOC)、高固含量、低粘度、低粒径、优良稳定性和低膜形成温度的分散体。本发明的组合物例如在60℃下稳定至少10天。
- [0062] 本发明的水性分散体通常具有约30—60重量%,优选约40—55重量%的总固含量;在25℃测量的小于500mPas、优选小于200mPas的粘度;6—11、优选6—8.5的pH值;约10—1000nm、优选30—150nm的平均粒径。膜形成温度优选为0—20℃,更优选0—5℃。
- [0063] 本发明的水性分散体有利地在固化前是发粘的。
- [0064] 对于本发明的分散体而言,固化前的粘性有利地是较低的。
- [0065] 固化前的粘性通常为至多8N/25mm,优选至多5N/25mm,更优选至多3N/25mm。最优选地,根据FINAT FTM9通过粘性环测量确定,固化前的粘性不超过2N/25mm。固化前的粘性通常为至少0.1N/25mm,优选至少0.2N/25mm,更优选至少0.4N/25mm。
- [0066] 有利地,本发明的水性分散体在固化前不干燥。
- [0067] 根据本发明的可固化辐射组合物是可通过紫外辐射固化的,优选通常在光引发剂存在下。它们也可通过电子束辐射固化,这允许使用不含光引发剂的组合物。根据本发明的组合物提供了极其快速的固化。
- [0068] 由根据本发明的组合物得到的涂料产生选择的机械性能(较硬和较软)和聚合物极性(更亲水或憎水),这允许覆盖许多不同的应用领域例如用于木材、塑料、玻璃、金属和混凝土的涂料。根据本发明的组合物还适用于制备油墨和套印清漆。
- [0069] 根据本发明的组合物,尤其是根据第一实施方案的那些,允许获得在辐射固化后表现出相对于水、溶剂和染色剂的优良耐化学性,相对于刮擦和研磨卓越的耐机械性——同时仍然产生优良的光泽和镜面效果的涂料。这些涂料还在多孔和非孔基材上表现出好的附着力。光学性能承担着好的透明性和高光泽。根据本发明的组合物特别适合于制备用于木材家具的涂料和具有优良镜面效果的塑料涂料。根据本发明的组合物还特别适合于涂覆木质基材和塑料制品,尤其是由聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚氯乙烯制成的3维物品,其任选地用其他涂料如聚氨酯预涂。
- [0070] 根据本发明的组合物,尤其是根据第二实施方案的那些,特别适用于在木材上UV染色施涂。它们呈现与染色剂优良的相容性和稳定性、低发泡、低的刷子粘性、非常低的粘性。基于根据本发明的组合物的染色剂更均匀地吸收到木材中,产生更均匀的颜色外观。它们在木材上呈现出优良的anfeuerung外观和附着力。此外,它们具有优良的底漆性能。因此,组合物组合了底漆所需的优良附着性能以及染色剂施用所需的理想性能。它们使得能够用其中将染色剂和底漆组合的一次(one shot)工艺代替其中以两个不同的层将染色剂

和底漆施用于木材的两步工艺。

[0071] 本发明因此还涉及组合物用于制备油墨、清漆或涂料的应用,和制备油墨、清漆或涂料的方法,其中使用如上所述的组合物。本发明还涉及制备经涂覆的基材或制品的方法,包括这样的步骤:其中将基材或制品用根据本发明的可辐射固化组合物涂覆,并且优选地特别在用UV光或电子束辐射下进一步进行固化。

[0072] 本发明更特别涉及组合物用于制备尤其是木质和塑料基材上的高光泽涂层的方法和应用。因此根据上述第一实施方案的组合物特别合适。

[0073] 本发明更特别涉及组合物用于制备木材涂料的方法和应用。根据上述第二实施方案的组合物因此特别合适。

[0074] 本发明还涉及部分或全部经用本发明的组合物涂覆或处理的制品或基材。优选地,制品或基材由木材或塑料制成。

[0075] 下面的实施例解释本发明,而不限制本发明。

实施例

[0076] 制备例1:水性聚氨酯分散体的制备

[0077] 向装有机械搅拌器、温度计、蒸汽冷凝器和滴液漏斗的双壁玻璃反应器装入109.6g1,6-六亚甲基二异氰酸酯和0.14g辛酸铋。将反应混合物加热,并且在空气喷射下将194.2g的1摩尔乙氧基化三羟甲基丙烷TMP-3EO与2摩尔丙烯酸的反应产物、55.5g单官能环氧丙烯酸酯**Ebecryl®113**和1.1g4-甲氧基苯酚的混合物缓慢加入反应器中。进行熟化直到达到1.79meq/g的异氰酸酯含量。然后将35.1g二羟甲基丙酸和1.1g4-甲氧基苯酚加入反应混合物并且将物料温度加热至95℃。在95℃下进行熟化直到获得<0.02meq/g的异氰酸酯含量。将反应混合物冷却并且将23.4g25重量%氢氧化钠水溶液加入反应器。在开始加入NaOH溶液后,将反应混合物进一步冷却并且在高剪切搅拌下将577.5g软化水缓慢加入反应器。将分散体冷却至室温并且在5μm滤袋上过滤,并且通过加入水将其的固含量调节至40%。通过重量分析方法测量干含量。

[0078] 分散体的粘度为33mPa.s(在25℃用Brookfield RVT粘度计使用转子N°1在50rpm下测量)。

[0079] 聚氨酯具有0.38meq/g固体聚氨酯的脲基甲酸酯基团含量。

[0080] 水性聚合物分散体的平均粒径为94nm(使用Malvern Autosizer颗粒分析仪通过激光散射测量)。

[0081] 通过在放入60℃烘箱的200g样品上观察沉降和/或相分离来评价胶体稳定性;10天后没有观察到产品劣化。

[0082] 实施例1:

[0083] 将10份三羟甲基丙烷(trimethylpropane)三丙烯酸酯加入到85.5份制备例1的UV可固化聚氨酯分散体中。然后用3%光引发剂(**Additol®BCPK**)配制组合物并且使用至多最大2%的增稠剂**UCECOAT®8460**:水(1:1)将粘度调节至约1500mPa.s(Brookfield),并且评价其的分散稳定性。

[0084] 组合物和用其获得的涂料的性能示于表1中。

[0085] (分散体的)稳定性:在进行标准试验后——60℃下10天——检查分散体/乳液的任何沉淀或其他变化,例如粒径或pH。如果没有观察到重要变化,则认可样品。

[0086] 耐沾染性:该方法包括湿涂于非孔基材(一半白色、一半黑色的Leneta纸)的36μ涂层的耐化学性。使涂料在60℃干燥5分钟并且然后在80W/cm的UV灯(Hg)下以5m/min固化。通过以下方式评价耐受性:将试验物质放在涂层上,用显微镜玻璃覆盖并且保持4—16小时。使用的试验物质是芥末、咖啡和红酒。使用以异丙醇饱和的棉纸以多次摩擦的方式清洗沾染物。使用1-5等级,目视评价剩余的沾染情况,5=最好。高的值(5)被预期规定为针对任何家用产品溢出的最好防护。

[0087] 镜面效果:该方法使用1—5等级目视判断反射图像的质量,5=最高质量反射。对于反射图像是重要特征的应用而言需要高的值。

[0088] 比较例2和3

[0089] 在比较例2中,使用10份水溶性聚醚三丙烯酸酯**EBECRYL®12**代替三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0090] 在比较例3中,省略三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0091] 实施例4:

[0092] 在实施例4中,将三羟甲基丙烷三丙烯酸酯用季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯的混合物代替。

[0093] 表1

[0094]

	实施例1	比较例2	比较例3	实施例4
稳定性(10天60℃)	OK	不稳定	OK	OK
PVC上的镜面效果	5	5	3	5
底涂层上的镜面效果	4-5	4-5	2	4-5
光泽度(60°)	>80	>80	>80	>80
耐沾染性				
芥末	5	2	4	5
咖啡	5	3.5	4.5	5
酒	5	5	5	5

[0095] 实施例1和4与比较例2(包含水溶性丙烯酸酯)和3(不含丙烯酸酯)的对比表明,根据本发明的组合物的更好性能允许获得具有改进的耐沾染性以及镜面效果,尤其是高质量反射图像与优良耐沾染性的组合的涂层。

[0096] 尽管根据比较例3的组合物表现出相对高的光泽这一事实,但没有观察到镜面效果。

[0097] 比较例2表明水溶性丙烯酸酯不允许获得高度稳定的组合物。

[0098] 实施例5:

[0099] 通过将15份作为**EBECRYL®145**的商业化的丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、80份制备例1的UV可固化聚氨酯分散体和22.5份水混合来制备分散体。评价分散体的它们在60℃的稳定性,和使用0.3g产品在25℃在20m/min下用Tack-O-Scope(测试印刷(testprint))

测得的它们的粘性。结果示于表2中。

[0100] 比较例6R—9R:

[0101] 如实施例5中制备和评价分散体,除了省略丙氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯(比较例6R)或者用水溶性丙烯酸酯来代替,分别为比较例7R中:聚乙二醇600二丙烯酸酯(以名称 **EBECRYL®11** 商业化),在比较例8R中:以名称 **EBECRYL®12** 商业化的聚醚三丙烯酸酯,和在比较例9R中:聚乙二醇400二丙烯酸酯(以名称 **EBECRYL®13** 商业化)。结果示于表2中。

[0102] 实施例10:

[0103] 如实施例5中制备和评价分散体,除了丙氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯被以名称 **EBECRYL®853** 商业化的乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯代替。结果示于表2中。

[0104] 表2

[0105]

实施例	5	6R	7R	8R	9R	10
稳定性(10天60℃)	OK	OK	不稳定	不稳定	不稳定	OK
粘性	195	850				210

[0106] 结果表明使用水溶性丙烯酸酯不能允许获得可用于制备UV染色剂的稳定分散体。

[0107] 根据本发明的分散体表现出显著较低的粘性,使得它们特别适合于制备UV染色剂。

[0108] 用颜料配制实施例5和比较例6R的组合物并且测试它们的颜色稳定性。与实施例6R相比,实施例5的组合物表现出明显更好的颜色稳定性。此外,该组合物表现出不可预期的低发泡。

[0109] 进一步评价实施例5和10以及比较例6R的组合物它们的附着力和耐刮擦性。

[0110] 因此,用光引发剂(**Additol®BCPK**)、增稠剂**UCECOAT®8460**、水和颜料配制组合物(重量比:23.75份组合物、75份水、4份光引发剂、1份增稠剂和10份颜料)并且通过喷射(35g/m²)施涂于山毛榉板上,在40—50℃干燥并且在UV光下固化。然后施涂3x18g/m²UV可固化密封剂并且将其固化,施涂10g/m³的UV可固化顶涂层并且将其固化。

[0111] 得到的结果示于表3中。

[0112] 表3

[0113]

实施例	5	6R	10
附着力	优良	优良	优良
Erichsen (N)	12	9	12
Hamberger (N)	20	20	22

[0114] 结果表明根据本发明的组合物表现出非常好的附着力和耐刮擦性,这与不含水溶性丙烯酸酯的组合物相比得到改进。

[0115] 表2和3的结果表明根据本发明的组合物特别适合作为UV染色剂。

[0116] 实施例11:塑料涂料

[0117] 用刮刀将如实施例4所述制备的分散体施涂(30μm湿的)于聚碳酸酯(PC)上,在40

℃将其干燥10分钟并且然后在80W/cm的UV灯(Hg)下以2x10m/min进行固化。测试反应活性、附着力(带除去)和耐沾染性。除了PC上的附着力,还在聚氯乙烯(PVC)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)上测试附着力。

[0118] 为了评价硬度和耐刮擦性,用刮刀将50μm厚的涂层施涂于玻璃上,在40℃干燥10分钟并且然后在80W/cm的UV灯(Hg)下在3倍反应活性下固化。

[0119] 反应活性:该方法包括使如上所述施涂和固化的涂层完全交联所需的最小UV剂量。最小剂量由允许等于或超过100次丙酮双重擦拭的耐溶剂性的传送机速度(m/min)确定。用以丙酮饱和的一片棉布进行擦拭;一次双重擦拭等于在涂覆表面上一个向前和向后的行程。报导的数目为穿透涂料所需的双重擦拭的数目。

[0120] 附着力:该方法包括如上所述施涂和固化的涂层的附着力。使用小刀在涂层中作出5个~1cm并且间隔~1mm的切口,随后在横向作出5个类似切口。使用牢固压在横切涂层上并且迅速取下的粘结带测量附着力;由于附着力损失的对涂层的横切表面区域的损坏以1-5等级表示,5=最好。需要高附着力(5)以确保涂料与基材之间强的永久粘结。

[0121] 耐沾染性:该方法包括如上所述施涂和固化的涂层的耐化学性。通过以下方式评价耐受性:将试验物质放在涂层上,用显微镜玻璃覆盖并且保持4-16小时,除非另外说明。使用以异丙醇饱和的棉纸以多次摩擦的方式清洗沾染物。使用1-5等级,目视评价剩余的沾染情况,5=最好。

[0122] 硬度:该方法包括如上所述施涂和固化的涂层的表面硬度。使涂覆的样品在24小时内,在空调房间(20℃,50%湿度)中稳定化,并且在表面的3个位置以秒测量摆锤硬度(Persoz)。计算平均值。

[0123] 耐刮擦性:该方法包括如上所述施涂和固化的涂层的耐刮擦性。在室温下使用附着于800g锤子上并且在涂覆表面上以向前和向后运动进行擦拭的一片钢丝棉评价刮擦性。报导的数目是使表面损坏并且提供由于磨损的可见的光泽损失所需的单个擦拭的数目。

[0124] 得到的结果示于表4中。

[0125] 表4

[0126]

实施例	11
反应活性	15m/min
附着力	
PC	5
PVC	5
PET	5
耐沾染性	
NH3 (10%) /H2O	5-5-5-5
EtOH (48) /H2O	5-5-5-5
猕猴桃汁(Kiwi) (1h) (IPA)	5
焦油 (1h) (IPA)	5
标记N70 (5') (IPA)	5
硬度	340

耐刮擦性	3
------	---

[0127] 固化前的粘性：

[0128] 将实施例4和5的组合物以及EP-A-1845143或US-B-5596065中例举的组合物(分别是比较例13R和14R)进行粘性测量。这里根据FINAT FTM9使用粘性环方法测量固化前的粘性。不粘=0；低粘=0-2；粘=2-5；非常粘：>5。

[0129] 得到的结果示于表5中。

[0130] 表5

[0131]

实施例	4 (11)	5	13R	14R
Fmax N/25mm	1	0.5	0	7

[0132] 只有根据本发明的组合物允许获得不需要砂磨或抛光而具有镜面效果的涂料。