



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107646050 B

(45) 授权公告日 2020.12.04

(21) 申请号 201680028745.6

M・A・格斯纳

(22) 申请日 2016.04.18

D・E・P・梅斯塔赫

(65) 同一申请的已公布的文献号

R・苏布兰马尼安

申请公布号 CN 107646050 A

W・J・德格耶尔 A・南达

(43) 申请公布日 2018.01.30

E・M・麦克拉肯 F・法拉尼

(30) 优先权数据

M・A・姆巴拉姆巴拉 M・伯斯曼

15169719.0 2015.05.28 EP

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

62/148,981 2015.04.17 US

代理人 顾小曼

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int.CI.

2017.11.17

C09D 167/08 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C09D 5/00 (2006.01)

PCT/EP2016/058588 2016.04.18

C08L 67/08 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

(56) 对比文件

W02016/166381 EN 2016.10.20

CN 103974999 A, 2014.08.06

(73) 专利权人 欧尼克斯荷兰有限公司

EP 0227454 A2, 1987.07.01

地址 荷兰, 贝亨奥普佐姆

审查员 李文倩

(72) 发明人 R・H・G・布林克胡伊斯

权利要求书8页 说明书23页

(54) 发明名称

用于易清洁涂层的RMA可交联组合物和RMA

可交联树脂

(57) 摘要

本发明涉及RMA可交联涂料组合物,其制备方法和具有易清洁特性的所得涂层,所述涂层适用于如耐涂鸦、可消毒涂层和地板等应用,包含具有至少2个RMA供体基团和至少2个RMA受体基团的RMA可交联组分的所述组合物特征在于以下组合:具有选自脂肪酸、脂肪醇、脂肪胺、脂肪硫醇和二聚脂肪酸的群组的脂肪组分,所述脂肪组分的量由0wt%、优选4wt%和40wt%之间的油含量OC表示;和至少1.4的交联密度XLD;至少290的玻璃态转变Tg,从而提供小于20的易清洁值OE。本发明还涉及用于RMA可交联表面涂料中的RMA可交联脂肪树脂。

1. 一种包含至少一种可交联组分的RMA可交联涂料组合物，所述至少一种可交联组分包含各自含有至少2个反应性基团的反应性组分A和B，其中组分A的所述至少2个反应性基团是作为RMA供体基团的活化亚甲基或次甲基中的酸性质子C-H，并且组分B的所述至少2个反应性基团是作为RMA受体基团的活化不饱和基团C=C，所述反应性基团在碱催化剂C存在下发生反应以通过所述至少一种可交联组分之间的真实迈克尔加成RMA反应实现交联，所述RMA可交联涂料组合物的特征在于

a. 包含选自脂肪酸、脂肪醇、脂肪胺、脂肪硫醇和二聚脂肪酸的脂肪组分，

其中可交联组合物中的所述脂肪组分以化学方式，侧接或链内键结到RMA可交联组分，其中所述脂肪组分具有含有10到40个碳原子的脂肪链，

b. 包含所述脂肪组分的量以油含量OC表示为4wt%至40wt%，所述油含量OC定义为脂肪组分的总重量相对于所述可交联组合物的总固体重量。

2. 根据权利要求1所述的RMA可交联涂料组合物，其中在OC为至少15wt%的情况下所述脂肪链含有至少12个碳原子。

3. 根据权利要求2所述的RMA可交联涂料组合物，其中含有至少12个碳原子的所述脂肪链包含不饱和脂肪链。

4. 根据权利要求2所述的RMA可交联涂料组合物，其中含有至少12个碳原子的所述脂肪链主要包含不饱和脂肪链。

5. 根据权利要求1到3中任一项所述的RMA可交联涂料组合物，其中所述可交联组合物中的所述脂肪组分还可以是

a. 游离的未反应脂肪组分或

b. 不会共价键结成交联网络的脂肪加成物。

6. 根据权利要求5所述的RMA可交联涂料组合物，包含脂肪加成物中的脂肪组分，所述脂肪组分包含与主链反应的一种脂肪组分，或与多官能性主链反应的两种或更多种脂肪组分。

7. 根据权利要求6所述的RMA可交联涂料组合物，所述脂肪组分是位于多元醇上的脂肪酸、多元酸上的脂肪醇或脂肪胺。

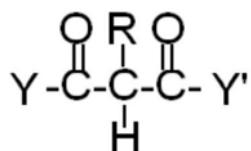
8. 根据权利要求6所述的RMA可交联涂料组合物，所述脂肪组分是脂肪酸聚甘油、新戊二醇。

9. 根据权利要求5所述的RMA可交联涂料组合物，其中所述脂肪加成物的分子量Mw在250道尔顿和10000道尔顿之间。

10. 根据权利要求5所述的RMA可交联涂料组合物，其中所述脂肪加成物的分子量Mw在350道尔顿和5000道尔顿之间。

11. 根据权利要求1所述的RMA可交联涂料组合物，其包含存在于RMA可交联脂肪树脂中的脂肪组分，所述RMA可交联脂肪树脂含有一种或多种脂肪组分和作为活化亚甲基或次甲基中的酸性质子C-H的至少2个反应性基团。

12. 根据权利要求11所述的RMA可交联涂料组合物，其中包括组分A的一种或多种所述RMA可交联组分是其中活化C-H基团存在于具有式1的结构的一种或多种反应性组分A中的RMA可交联树脂：



式 1

其中R为氢或烷基或芳基,并且Y和Y'是相同或不同的取代基烷基、芳烷基或芳基R*,或烷氧基-OR*,或其中-C(=O)-Y和/或-C(=O)-Y'被CN或芳基替换。

13. 根据权利要求12所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联树脂是低聚物或聚合物聚酯、聚氨酯、聚醚、丙烯酸类、环氧树脂或含羟基多元醇和脂肪酸。

14. 根据权利要求11或12所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂主要包含一种类型的反应性组分A,这主要意味着所述可交联组分A中大于50%的所述C-H反应性基团来自一种类型的反应性组分A。

15. 根据权利要求14所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂主要包含一种类型的反应性组分A,所述反应性组分A是丙二酸酯、乙酰乙酸酯、乙酰丙酮、乙酰乙酰胺或丙酰乙酸酯。

16. 根据权利要求15所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂主要包含丙二酸酯作为反应性组分A。

17. 根据权利要求16所述的RMA可交联涂料组合物,其中在所述RMA可交联脂肪树脂中所述反应性组分A主要由丙二酸酯和乙酰乙酸酯组成,或乙酰丙酮作为剩余反应性组分A。

18. 根据权利要求11或12所述的RMA可交联涂料组合物,其包含RMA可交联脂肪树脂,所述RMA可交联脂肪树脂包含反应性组分A,所述RMA可交联脂肪树脂特征在于

- a. 重量平均分子量Mw在1000道尔顿到20000道尔顿之间
- b. 羟值OHV在20到300mgKOH/gr之间
- c. 酸值AV低于5mgKOH/gr,
- d. 每个C-H基团的当量EQW在85到1000gr/mol之间,
- e. 定义为每个分子的C-H基团数目平均数的官能度在2到30之间,
- f. DSC所测量的玻璃态转变温度Tg=220K到320K。

19. 根据权利要求18所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述反应性组分A是丙二酸酯或乙酰乙酸酯。

20. 根据权利要求18所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述反应性组分A是丙二酸酯。

21. 根据权利要求18所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂的重量平均分子量Mw在2000道尔顿到15000道尔顿之间。

22. 根据权利要求18所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂的重量平均分子量Mw在优选2500道尔顿到10000道尔顿之间。

23. 根据权利要求18所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂的羟值OHV在20到200mgKOH/gr之间。

24. 根据权利要求18所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂的羟值OHV在50到150mgKOH/gr之间。

25. 根据权利要求18所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂的羟

值OHV在75到125mgKOH/gr之间。

26. 根据权利要求18所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂的酸值AV低于3mgKOH/gr。

27. 根据权利要求18所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂的酸值AV低于2mgKOH/gr。

28. 根据权利要求18所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂的酸值AV低于1mgKOH/gr。

29. 根据权利要求18所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂的每个C-H基团的当量EQW在100到750gr/mol之间。

30. 根据权利要求18所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂的每个C-H基团的当量EQW在125到500gr/mol之间。

31. 根据权利要求18所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂的每个C-H基团的当量EQW在150到400gr/mol之间。

32. 根据权利要求18所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂的定义为每个分子的C-H基团数目平均数的官能度在3到20之间。

33. 根据权利要求18所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂的定义为每个分子的C-H基团数目平均数的官能度在4到12之间。

34. 根据权利要求18所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂的DSC所测量的玻璃态转变温度Tg=230K到300K。

35. 根据权利要求18所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂的DSC所测量的玻璃态转变温度Tg=240K到290K。

36. 根据权利要求11或12所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂是经脂肪酸和反应性组分A改性的多元醇低聚物或聚合物,或经反应性组分A改性的脂肪醇或脂肪酸油改性的多元醇低聚物或聚合物。

37. 根据权利要求36所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂是经脂肪酸和反应性组分A改性的聚酯、聚氨酯、丙烯酸类、环氧树脂或聚醚低聚物或聚合物或其混杂物或混合物,并且其中所述脂肪酸和反应性组分A是酯键键结的。

38. 根据权利要求11或12所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂是由反应性组分A改性的低聚物或聚合物聚酯、聚氨酯、聚醚、丙烯酸类、环氧树脂或含羟基多元醇和脂肪酸。

39. 根据权利要求38所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂是醇酸树脂。

40. 根据权利要求38所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂是由反应性组分A通过酯化或转酯化改性的。

41. 根据权利要求11或12所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂包含衍生自生物基来源的脂肪酸。

42. 根据权利要求11或12所述的RMA可交联涂料组合物,其包含RMA可交联脂肪树脂,所述RMA可交联脂肪树脂包含含有C10到C18链的脂肪酸,其中小于20wt%的所述脂肪酸为不饱和脂肪酸。

43. 根据权利要求11或12所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂包含含有C10到C18链的脂肪酸,其中20wt%到99wt%的所述脂肪酸为不饱和脂肪酸。

44. 根据权利要求11或12所述的RMA可交联涂料组合物,其中按所述RMA可交联脂肪树脂的总重量计,所述RMA可交联脂肪树脂包含5wt%到40wt%的脂肪酸。

45. 根据权利要求11或12所述的RMA可交联涂料组合物,其中按所述RMA可交联脂肪树脂的总重量计,所述RMA可交联脂肪树脂包含10wt%到60wt%的脂肪酸。

46. 根据权利要求11或12所述的RMA可交联涂料组合物,其中按所述RMA可交联脂肪树脂的总重量计,所述RMA可交联脂肪树脂包含20wt%到40wt%的脂肪酸。

47. 根据权利要求11或12所述的RMA可交联涂料组合物,其中按所述RMA可交联脂肪树脂的总重量计,所述RMA可交联脂肪树脂包含1wt%和80wt%的反应性组分A。

48. 根据权利要求11或12所述的RMA可交联涂料组合物,其中按所述RMA可交联脂肪树脂的总重量计,所述RMA可交联脂肪树脂包含5wt%到70wt%的反应性组分A。

49. 根据权利要求11或12所述的RMA可交联涂料组合物,其中按所述RMA可交联脂肪树脂的总重量计,所述RMA可交联脂肪树脂包含10wt%到40wt%的反应性组分A。

50. 根据权利要求11或12所述的RMA可交联涂料组合物,其中所述RMA可交联脂肪树脂的重均分子量Mw是至少250道尔顿。

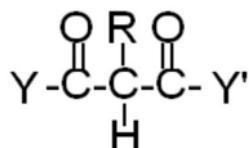
51. 根据权利要求11或12所述的RMA可交联涂料组合物,进一步包含一种或多种反应性减速剂D、作为适用期延长剂的醇、有机溶剂T、水、可与反应性组分A或B反应的反应性溶剂、流挂控制剂E、粘附性促进剂P、涂料添加剂。

52. 根据权利要求11或12所述的RMA可交联涂料组合物,其呈成套分装部分形式,所述成套分装部分包含一种或多种部分I和一种或多种部分II,所述部分I包含用于引发所述RMA交联反应的碱催化剂C,不含有包括反应性组分A和B的两种可交联组分,所述部分II不包含所述碱催化剂C,而包含所述RMA可交联组合物的一种或多种RMA可交联组分。

53. 根据权利要求52所述的RMA可交联涂料组合物,其中包含所述碱催化剂C的所述一种或多种部分I不含有任何可交联组分。

54. 一种用于涂布基材表面的方法,所述方法包括在涂覆之前不久,将根据权利要求52所述的RMA可交联组合物的成套分装部分的至少一部分I和II混合,和在所述基材表面上涂覆所得组合物的层。

55. 一种RMA可交联脂肪树脂,其含有一种或多种脂肪组分和作为活化亚甲基或次甲基中的酸性质子C-H的至少2个反应性基团,其中所述脂肪组分选自脂肪酸、脂肪醇、脂肪胺、脂肪硫醇和二聚脂肪酸,并且所述活化C-H基团存在于具有式1的结构的一种或多种反应性组分A中:



式 1

其中R为氢或烷基或芳基,并且Y和Y'是相同或不同的取代基烷基、芳烷基或芳基R*,或烷氧基-OR*,或其中-C(=O)-Y和/或-C(=O)-Y'被CN或芳基替换,其中所述RMA可交联脂肪

树脂主要包含丙二酸酯作为反应性组分A,这主要意味着大于50%的所述C-H反应性基团来自作为反应性组分A的丙二酸酯。

56. 根据权利要求55所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述RMA可交联脂肪树脂中的所述反应性组分A是丙二酸酯、乙酰乙酸酯、乙酰丙酮、乙酰乙酰胺或丙酰乙酸酯。

57. 根据权利要求55所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述RMA可交联脂肪树脂中的所述反应性组分A主要由丙二酸酯和乙酰乙酸酯组成,或乙酰丙酮作为剩余反应性组分A。

58. 根据权利要求55所述的RMA可交联脂肪树脂,其特征在于

- a. 重量平均分子量Mw在1000道尔顿到20000道尔顿之间
- b. 羟值OHV在20到300mgKOH/gr之间
- c. 酸值AV低于5mgKOH/gr,
- d. 每个C-H基团的当量EQW在85到1000gr/mol之间,
- e. 定义为每个分子的C-H基团数目平均数的官能度在2到30之间,
- f. DSC所测量的玻璃态转变温度Tg=220K到320K。

59. 根据权利要求58所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述RMA可交联脂肪树脂的重量平均分子量Mw在2000道尔顿到15000道尔顿之间。

60. 根据权利要求58所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述RMA可交联脂肪树脂的重量平均分子量Mw在优选2500道尔顿到10000道尔顿之间。

61. 根据权利要求58所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述RMA可交联脂肪树脂的羟值OHV在20到200mgKOH/gr之间。

62. 根据权利要求58所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述RMA可交联脂肪树脂的羟值OHV在50到150mgKOH/gr之间。

63. 根据权利要求58所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述RMA可交联脂肪树脂的羟值OHV在75到125mgKOH/gr之间。

64. 根据权利要求58所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述RMA可交联脂肪树脂的酸值AV低于3mgKOH/gr。

65. 根据权利要求58所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述RMA可交联脂肪树脂的酸值AV低于2mgKOH/gr。

66. 根据权利要求58所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述RMA可交联脂肪树脂的酸值AV低于1mgKOH/gr。

67. 根据权利要求58所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述RMA可交联脂肪树脂的每个C-H基团的当量EQW在100到750gr/mol之间。

68. 根据权利要求58所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述RMA可交联脂肪树脂的每个C-H基团的当量EQW在125到500gr/mol之间。

69. 根据权利要求58所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述RMA可交联脂肪树脂的每个C-H基团的当量EQW在150到400gr/mol之间。

70. 根据权利要求58所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述RMA可交联脂肪树脂的定义为每个分子的C-H基团数目平均数的官能度在3到20之间。

71. 根据权利要求58所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述RMA可交联脂肪树脂的定义为每个分子的C-H基团数目平均数的官能度在4到12之间。

72. 根据权利要求58所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述RMA可交联脂肪树脂的DSC所测量的玻璃态转变温度Tg=230K到300K。

73. 根据权利要求58所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述RMA可交联脂肪树脂的DSC所测量的玻璃态转变温度Tg=240K到290K。

74. 根据权利要求55所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述RMA可交联脂肪树脂是经脂肪酸和反应性组分A改性的多元醇低聚物或聚合物,或经反应性组分A改性的脂肪醇或脂肪酸油。

75. 根据权利要求74所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述RMA可交联脂肪树脂是经脂肪酸和反应性组分A改性的聚酯、聚氨酯、丙烯酸类、环氧树脂或聚醚低聚物或聚合物或其混杂物或混合物,并且其中所述脂肪酸和反应性组分A是酯键键结的。

76. 根据权利要求55所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述RMA可交联脂肪树脂是由反应性组分A改性的低聚物或聚合物聚酯、聚氨酯、聚醚、丙烯酸类、环氧树脂或含羟基多元醇和脂肪酸。

77. 根据权利要求76所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述RMA可交联脂肪树脂是由反应性组分A通过酯化或转酯化改性的。

78. 根据权利要求55所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述RMA可交联脂肪树脂包含衍生自生物基来源的脂肪酸。

79. 根据权利要求55所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述脂肪组分包含含有10到40个碳的脂肪链。

80. 根据权利要求79所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述脂肪组分是含有C10到C18链的脂肪酸,其中小于20wt.%的脂肪酸是不饱和脂肪酸。

81. 根据权利要求79所述的RMA可交联脂肪树脂,其中所述脂肪组分是含有C10到C18链的脂肪酸,其中20wt%到99wt%的所述脂肪酸是不饱和脂肪酸。

82. 根据权利要求55所述的RMA可交联脂肪树脂,按所述RMA可交联脂肪树脂的总重量计,其包含5wt%到40wt%的脂肪酸。

83. 根据权利要求55所述的RMA可交联脂肪树脂,按所述RMA可交联脂肪树脂的总重量计,其包含10wt%到60wt%的脂肪酸。

84. 根据权利要求55所述的RMA可交联脂肪树脂,按所述RMA可交联脂肪树脂的总重量计,其包含20wt%到40wt%的脂肪酸。

85. 根据权利要求55所述的RMA可交联脂肪树脂,按所述RMA可交联脂肪树脂的总重量计,其包含1wt%和80wt%的反应性组分A。

86. 根据权利要求55所述的RMA可交联脂肪树脂,按所述RMA可交联脂肪树脂的总重量计,其包含5wt%到70wt%的反应性组分A。

87. 根据权利要求55所述的RMA可交联脂肪树脂,按所述RMA可交联脂肪树脂的总重量计,其包含10wt%到40wt%的反应性组分A。

88. 如权利要求55-87中任一项所述的RMA可交联脂肪树脂在表面涂料中的用途。

89. 根据权利要求1-53中任一项所述的RMA可交联涂料组合物在常规密封剂层上的表面涂料中的用途,所述密封剂层基于一种或多种树脂,包括环氧树脂、酚醛树脂、硅烷树脂、硅氧烷树脂、丙烯酸类树脂、聚氨酯树脂、聚脲树脂、聚天冬氨酸树脂和其混杂物。

90. 根据权利要求1-53中任一项所述的RMA可交联涂料组合物用于涂布原木地板、水泥地板、乙烯地板、水磨石地板、软木地板、酚醛树脂地板或金属地板的用途。

91. 根据权利要求1-53中任一项所述的RMA可交联涂料组合物用于在无密封剂层的情况下直接涂布在水泥地板上的用途。

92. 根据权利要求1-53中任一项所述的RMA可交联涂料组合物在耐涂鸦涂层中以及在用于医院以及卫生间墙壁和地板的可消毒涂层中的用途。

93. 制备RMA可交联涂料组合物和具有易清洁特性的固化涂层的方法,包括使用根据权利要求1-53中任一项所述的RMA可交联涂料组合物,其中

对可交联组合物中的组分进行选择,以便在固化之后形成如下涂层:通过固化涂层膜的DMTA测量所测定,在不包括颜料效应的情况下,所述涂层具有至少1.4mmol/g的聚合物网络交联密度XLD,其中

对可交联组合物中的组分进行选择,以便在固化之后形成如下涂层:通过DMTA测量所测定,在不包括颜料效应的情况下,所述涂层具有至少290K的玻璃态转变Tg,并且

其中对OC、XLD和Tg进行充分高地组合选择,以便通过应用和清洁颜料之前和之后的色差测量所测定,清洁参数 OE 小于20,

其中所述交联密度XLD和玻璃态转变Tg在无颜料的情况下通过在固化涂层膜上的DMTA测量测定。

94. 根据权利要求93所述的方法,其中所述涂层具有至少1.6mmol/g的聚合物网络交联密度XLD。

95. 根据权利要求93所述的方法,其中所述涂层具有至少1.9mmol/g的聚合物网络交联密度XLD。

96. 根据权利要求93所述的方法,其中所述涂层具有至少2.5mmol/g的聚合物网络交联密度XLD。

97. 根据权利要求93所述的方法,其中所述涂层具有至少3.5mmol/g的聚合物网络交联密度XLD。

98. 根据权利要求93所述的方法,其中所述涂层具有至少300K的玻璃态转变Tg。

99. 根据权利要求93所述的方法,其中所述涂层具有至少305K的玻璃态转变Tg。

100. 根据权利要求93所述的方法,其中所述涂层具有至少310K的玻璃态转变Tg。

101. 根据权利要求93所述的方法,其中所述涂层具有至少320K的玻璃态转变Tg。

102. 根据权利要求93所述的方法,其中所述涂层具有至少330K的玻璃态转变Tg。

103. 根据权利要求93所述的方法,其中所述清洁参数 OE 小于15。

104. 根据权利要求93所述的方法,其中所述清洁参数 OE 小于10。

105. 根据权利要求93所述的方法,其中所述清洁参数 OE 小于5。

106. 根据权利要求93所述的方法,其中

a. OC为4wt%到10wt%并且XLD为至少1.9mmol/g并且Tg为至少300K,或者

b. OC为10wt%到14wt%并且XLD为至少1.6mmol/g并且Tg为至少300K,或者

c. OC为至少15wt%并且XLD为至少1.4mmol/g;并且Tg为至少290K。

107. 根据权利要求93所述的方法,其中

- a. OC为4wt%到10wt%并且XLD为至少2.1mmol/g并且Tg为至少310K,或者
- b. OC为10wt%到14wt%并且XLD为至少1.9mmol/g并且Tg为至少305K,或者
- c. OC为至少15wt%并且XLD为至少1.6mmol/g;并且Tg为至少305K。

108.一种具有易清洁特性的固化涂料,其通过至少一种包含RMA供体基团和RMA受体基团的可交联组分之间的RMA交联反应而发生交联,所述涂料的特征在于,所述涂料包含选自脂肪酸、脂肪醇、脂肪胺、脂肪硫醇和二聚脂肪酸的脂肪组分,

所述固化涂料的特征在于,定义为脂肪组分的总重量相对于所述可交联组合物的总固体重量的油含量OC wt%、在无颜料的情况下通过固化涂料膜的DMTA测量所测定的交联密度XLD以及玻璃态转变Tg满足以下条件:

其中

- a. OC是0-4wt%,并且XLD是至少3.5mmol/g,并且Tg是至少330K,或
- b. OC是4wt%-10wt%,并且XLD是至少1.9mmol/g,并且Tg是至少300K,或
- c. OC是10wt%-14wt%,并且XLD是至少1.6mmol/g,并且Tg是至少300K,或
- d. OC是至少15wt%,并且XLD是至少1.4mmol/g;并且Tg是至少290K。

109.根据权利要求108所述的固化涂料,其中

- a. OC是0-4wt%,并且XLD是至少4.5mmol/g,并且Tg是至少340K,或
- b. OC是4wt%-10wt%,并且XLD是至少2.1mmol/g,并且Tg是至少310K,或
- c. OC是10wt%-14wt%,并且XLD是至少1.9mmol/g,并且Tg是至少305K,或
- d. OC是至少15wt%,并且XLD是至少1.6mmol/g;并且Tg是至少305K。

用于易清洁涂层的RMA可交联组合物和RMA可交联树脂

背景技术

[0001] 本发明涉及RMA可交联涂料组合物、其制备方法和具有易清洁特性的所得涂层，所述涂层不仅适用于由于其外观优点而产生的应用，而且适用于如耐涂鸦、可消毒涂层和地板的目的，所述组合物包含具有至少2个RMA供体基团和至少2个RMA受体基团的RMA可交联组分。本发明还涉及用于RMA可交联表面涂料的RMA可交联脂肪树脂。

[0002] 在现有技术中已知可形成涂料组合物的粘结剂的多种不同类型树脂。当前使用的主要技术是环氧-胺和多元醇-聚异氰酸酯。由于所用化学物质(环氧树脂中的双酚A/F、胺固化剂、聚异氰酸酯硬化剂中的单体二异氰酸酯)存在有问题的毒理学概况，所以虽然这些树脂体系有其优点，但是它们也造成一些重要限制。多元醇-聚异氰酸酯涂料体系的另一缺点是它们在涂覆期间对湿气敏感。环氧-胺涂料体系的另一缺点是它们在低于15°C或10°C的相对低温下不能固化，这通常能在户外应用中发生。因此，期望涂料组合物具有更有利的毒理学概况、在低温下也能固化并且在潮湿条件下也能固化。

[0003] 涂层应用的另一个重要参数是操作时间。这是将基本成分混合之后的时间，在此期间能够涂覆和修整涂层而对其特性(如粘附性、压紧和表面修整)无不利影响。此特性与树脂的稠度极其相关。在混合之后，已处于液态的环氧-胺和多元醇-聚异氰酸酯体系直接开始化学反应。这意味着混合液体树脂的黏度将开始增加，从而降低树脂地板流动和调平的流动性和能力。具有良好操作时间的涂料组合物为已知的。举例来说，醇酸树脂具有良好操作时间。然而，其固化和完全呈现最终用途所需的机械特性(服务时间)的时间相当长。这限制了比厚层硬化速度更快的相对较薄层的使用并且还让人期望所得固化涂层具有更好的机械特性和耐化学性。因此，仍然期望涂料组合物在操作时间和服务时间的反作用条件之间实现更有利的平衡。

[0004] 另一个期望为，出于安全、环境和健康原因，特别是在通风不充分的情况下(特别是室内)涂覆时，涂料组合物具有低挥发性有机物含量。此要求对通过使用挥发性有机溶剂实现更高流动性和改善的操作时间具有反作用。除非另外描述，否则所谓挥发性溶剂在本文中意指存在于准备使用的组合物中的沸点低于250°C的有机化合物。

[0005] RMA可交联组合物描述于EP2556108中并且已经减少上述缺点中的若干个。RMA可交联组合物包含至少一种可交联组分，其包含各自包含至少2个反应性基团的反应性组分A和B，其中组分A的至少2个反应性基团为在活化亚甲基或次甲基(RMA供体基团)中的酸性质子(C-H)，并且组分B的至少2个反应性基团为活化不饱和基团(C=C)(RMA受体基团)。在碱催化剂(C)存在下，这些反应性基团反应以通过在所述至少一种可交联组分之间的真实迈克尔加成(RMA)反应实现交联。描述具体催化剂C，其为经取代的碳酸酯催化剂，其在涂层中分解以生成从涂覆的固化涂层蒸发的二氧化碳和开始RMA交联反应的强碱。这提供非常快速的固化以及良好适用期。

[0006] EP2764035进一步描述还包含反应性减速剂D的RMA可交联组合物，所述减速剂D包含也为迈克尔加成供体的X-H基团，其在催化剂C作用下可与组分B反应，其中X为C、N、P、O或S。反应性减速剂允许缓和RMA交联反应动力学以在对改善成膜和处置容易性的反应性无显

著影响的情况下增加开放时间。

[0007] 然而,持续期望特别是考虑到具体最终使用而进一步改善RMA可交联涂料组合物。因此,除了以上期望特征之外,还期望涂层具有良好耐水性和耐化学性、良好粘附性、对冲击和磨蚀的高抗性以及在光学上有吸引力的表面。本发明的具体目的为提供易清洁和污物粘着低的涂层。

发明内容

[0008] 根据本发明,上述问题中的一个或多个通过具有易清洁特性的RMA可交联涂料组合物来解决,所述RMA可交联涂料组合物包含至少一种可交联组分,其包含各自包含至少2个反应性基团的反应性组分A和B,其中组分A的至少2个反应性基团为在活化亚甲基或次甲基(RMA供体基团)中的酸性质子(C-H),并且组分B的至少2个反应性基团为活化不饱和基团(C=C)(RMA受体基团),它们在碱催化剂(C)存在下反应以通过在所述至少一种可交联组分之间的真实迈克尔加成(RMA)反应实现交联,所述可交联组合物特征在于

[0009] a. 组合物包含选自以下群组的脂肪组分:脂肪酸、脂肪醇、脂肪胺、脂肪硫醇和二聚脂肪酸,

[0010] b. 呈由在0wt%和40wt%之间,优选至少4wt%,更优选至少10wt%或更优选至少14wt%的油含量OC表示的量,所述油含量OC定义为脂肪组分的总重量相对于可交联组合物的总固体重量,并且其中

[0011] c. 在可交联组合物中的组分经选择,使得在固化之后形成如通过在固化涂层膜上的DMTA测量测定的聚合物网络交联密度XLD(不包括颜料效应)为至少1.4mmol/g、优选至少1.6mmol/g、更优选至少1.9mmol/g、甚至更优选地为至少2.5mmol/g、最优选至少3.5mmol/g的涂层,并且其中

[0012] d. 在可交联组合物中的组分经选择,使得在固化之后形成具有(不包括颜料效应)如通过DMTA测量测定的至少290K、优选至少300K、更优选至少305K、至少310K和320K、更优选至少330K的玻璃态转变Tg的涂层,

[0013] e. 并且其中OC、XLD和Tg经足够高度组合地选择,使得如描述于说明书中如通过在应用和清洁(applying-and-cleaning)颜料之前和之后的色差测量所测量的清洁参数 OE 小于20、优选小于15、更优选小于10以及最优选地小于5。

[0014] 本发明人已经发现如通过在实例中的实验所示RMA可交联涂料组合物在固化时引起涂层易清洁。本发明人已经发现涂层和涂料组合物的参数在针对OC的所选水平选定适当高XLD和Tg,或针对Tg的所选水平选定适当高OC和XLD,或针对XLD的所选水平选定适当高Tg和OC的过程中提供易清洁特性,其中适当意指 OE 小于20。易清洁特性在RMA可交联涂层在地板、耐涂鸦涂层和用于医院和卫生间墙壁以及地板的可消毒(sanitizable)涂层中的使用中非常重要。

[0015] 应注意,量OC是指脂肪单体结构单元,因此OC为所使用脂肪组分的质量的总和(仅包括连接到脂肪链的原始官能团的质量,因此计数为酸(在脂肪酸的情况下)、醇(在脂肪醇的情况下)、硫醇(在脂肪硫醇的情况下)、胺(在脂肪胺的情况下))除以在最终成为最终网络的涂料组合物中有机组分(排除颜料)的总质量。

[0016] 应注意,基于涂层限定XLD参数和Tg参数,所述涂层包含RMA可交联组合物但不包

括影响这些参数的固体颜料或其它组分,因此其为如例示在本文许多实例中的聚合物网络的特征。明显地,满足那些要求的易清洁涂料组合物可用于具有颜料或其它涂层添加剂的配制物。

[0017] 技术人员知道如何选定聚合物组分以实现更高Tg、XLD和OC。这将在本文中更详细地解释。在优选实施例中,

[0018] a. OC为0wt%到4wt%并且XLD为至少3.5mmol/g、优选至少4.5mmol/g、5.0mmol/g或甚至5.5mmol/g,并且Tg为至少330K、优选至少340K、350K或甚至360K,或

[0019] b. OC为4wt%到10wt%并且XLD为至少1.9mmol/g、优选至少2.1mmol/g、2.5mmol/g或甚至3mmol/g并且Tg为至少300K、优选至少305K或甚至310K

[0020] c. OC为10wt%到14wt%并且XLD为至少1.6mmol/g、优选至少1.7mmol/g、1.9mmol/g、2.1mmol/g或甚至2.5mmol/g并且Tg为至少300K、优选至少305K或甚至310K

[0021] d. OC为至少15wt%并且XLD为至少1.4mmol/g、优选至少1.5mmol/g、1.7mmol/g、1.9mmol/g或甚至2.1mmol/g;并且Tg为至少290K、优选至少295K、300K或甚至305K

[0022] 技术人员在无不当负担情况下调整组合物以实现易清洁特性。如上文所指出的,甚至在OC=0下,但在极端高XLD和Tg下易清洁特性也可实现,但是随着OC增加,严格的Tg和XLD要求下降。

[0023] 脂肪链通常优选地含有8到40个碳原子,优选小于30或甚至23个并且优选地大于8或10个,所述脂肪链可以是饱和或不饱和的,任选地经取代的以包括环氧取代基或其它取代基,可以是支链的,但是优选地为直链的,并且优选地作为侧链连接到在原始交联组合物中的更大分子。优选地,在OC为至少15wt%的情况下并且另外更优选地,如果OC为10wt%到14wt%,则脂肪链含有至少12个碳原子。据发现,借助更高链长,特别是在更高OC下,ETC更容易实现。更优选地,含有至少12个碳原子的脂肪链为中等或高度不饱和的。据发现,特别是在高OC下,脂肪链的结晶可发生,这可在显著程度的不饱和度下被防止。

[0024] 在RMA可交联涂料组合物中,脂肪组分可以是

[0025] a. 游离的未反应脂肪组分或

[0026] b. 不会共价键结成交联网络的脂肪加成物,或

[0027] c. 优选以化学方式键结到RMA可交联脂肪组分,或

[0028] d. 侧接或链内,优选侧接,或

[0029] e. 其组合。

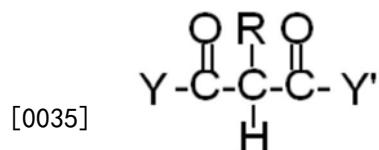
[0030] 出人意料地发现,不仅在脂肪组分为可交联组分的一部分时,而且主要在脂肪组分为游离的未反应脂肪组分或不会共价键结成交联网络的脂肪加成物时,获得良好结果。

[0031] 在脂肪加成物中的脂肪组分可包含与主链反应的一种脂肪组分,或与多官能性主链反应的两种或更多种脂肪组分,优选在多元醇上的脂肪酸,在多元酸上的脂肪醇或脂肪胺,更优选脂肪酸聚甘油、新戊二醇。

[0032] 优选的是,脂肪加成物不具有过高分子量,优选分子量(Mn)在150道尔顿和15000道尔顿之间,优选在200道尔顿和10000道尔顿之间,更优选地在200道尔顿和5000道尔顿之间。

[0033] 在另一个实施例中,脂肪组分在RMA可交联脂肪组分、优选地RMA可交联脂肪树脂中键结。

[0034] RMA可交联脂肪树脂可含有一种或多种脂肪组分、优选地酸和在活化亚甲基或次甲基中的酸性质子(C-H)的至少2个反应性基团,其中活化C-H反应性基团在具有根据式1的结构的一种或多种反应性组分A中:



式 1

[0036] 其中R为氢或烷基或芳基,并且Y和Y'为相同或不同取代基,优选地烷基、芳烷基或芳基(R*),或烷氧基(-OR*),或其中-C(=O)-Y和/或-C(=O)-Y'由CN或芳基、优选地由不超过一个苯基替换。

[0037] 本发明人已经发现,本发明的RMA可交联脂肪树脂在涂层应用中,特别是在RMA可交联组合物中具有非常有利的特性。发现RMA可交联组合物具有用于极高要求的涂层应用中如例如在合成地板和地板涂层应用中的非常良好特性。

[0038] 包含本发明组合物的树脂的RMA可交联组合物具有操作时间和服务时间的非常良好平衡并且还具有改善的涂层特性如粘附性和外观。据相信,脂肪酸主链有助于RMA可交联组合物渗透到多孔基材中以将其更好地密封,并且还有助于在未着色涂层中带来基材的更好色彩活力。进一步发现,包含本发明的树脂的RMA可交联组合物具有良好粘附性并且具有非常有用的易清洁特性。

[0039] 在粘附性方面,优选的是,这些树脂具有相对高OH值,优选至少50、更优选至少80、最优选至少100。出人意料地发现,良好交联反应性可在这类更高OH值下实现,但是优选地OHV应当小于250mg KOH/g,优选地低于200mg KOH/g或150mg KOH/g。

[0040] 一种或多种反应性组分A优选地主要包含一种类型反应性组分,主要意指大于50%、75%、90%并且最优选地100%的在可交联组分A中的C-H反应性基团来自一种类型反应性组分A并且反应性组分A优选地为丙二酸酯、乙酰乙酸酯、乙酰丙酮、乙酰乙酰胺或丙酰基乙酸酯,最优选地丙二酸酯

[0041] 本发明的树脂优选地为1)用脂肪组分(优选地脂肪酸和反应性组分A或用反应性组分A改性的脂肪酸油)改性的多元醇低聚物或聚合物,或2)用脂肪酸和反应性组分A改性并且其中脂肪酸和反应性组分A优选地以酯键键结的聚酯、聚氨酯、丙烯酸、环氧树脂或聚醚低聚物或聚合物或其混杂物,包括聚酯氨基甲酸酯或聚酯酰胺或其混合物,或3)其中树脂为用反应性组分A优选地通过酯化或转酯化来改性的低聚物或聚合物聚酯、聚氨酯、聚醚、丙烯酸、环氧树脂或包含羟基的多元醇和脂肪酸,优选地为包含饱和或不饱和脂肪酸的醇酸树脂。

[0042] 通常,脂肪组分的碳长度为8到28,优选地C10到C22且优选地衍生自生物基来源,优选地植物油。在特定实施例中,脂肪酸包含C8,优选地C10到C18链,其中小于20wt%、15wt%或10wt%的脂肪酸为不饱和脂肪酸。

[0043] 在另一个实施例中,本发明的脂肪树脂包含脂肪酸,所述脂肪酸包含C8到C18链,其中20wt%、25wt%、30wt%或40wt%到99wt%、优选地60wt%到99wt%的脂肪酸为不饱和脂肪酸。此树脂具有氧化固化特性,通常与干燥剂盐组合,并且可通过RMA反应以及通过与

不饱和键的反应例如通过自动氧化或在一定程度上在光化辐射交联中固化。

[0044] RMA可交联脂肪树脂本身包含脂肪化合物优选地脂肪酸并且包含反应性组分A,所述脂肪化合物相对于RMA可交联树脂的总重量优选地呈5wt%到80wt%、优选地10wt%到60wt%并且最优选地20wt%到40wt%的量,所述反应性组分A相对于RMA可交联树脂的总重量呈在1wt%和80wt%之间、优选地5wt%到70wt%、更优选地10wt%到40wt%的量。考虑到鉴于ETC特性的RMA可交联组合物的总OC,选择在脂肪树脂中的脂肪化合物的量。类似地,考虑到鉴于ETC特性的XLD,选择反应性组分A的量。在交联网络中不变得共价键结的不可交联的游离不反应的脂肪组分或脂肪加成物的量的范围可在含有全部脂肪化合物的组分的总和的0wt%和100wt%之间,但是优选地为10wt%到95wt%。

[0045] 应注意,脂肪化合物可完全或大部分呈不和不可不键结到RMA交联聚合物网络的形式。因此,在涂料组合物中使用的RMA可交联聚合物还可完全不含脂肪化合物或其与脂肪树脂的混合物。此外,在此情况下,此RMA可交联组分类型和反应性组分A和B的量鉴于待实现的XLD来选择。

[0046] RMA可交联脂肪RMA树脂的优点还为,其可用于基于可再生资源的大部分。脂肪酸优选地衍生自生物基来源,优选地植物油。在优选实施例中,树脂基于醇酸树脂,其可具有其它生物基组分,特别是多元醇如丙三醇。理想地,树脂可含有至少30wt%,优选地40wt%或50wt%的衍生自可再生资源的组分的树脂重量。

[0047] RMA可交联脂肪树脂优选地具有至少250道尔顿的重均分子量Mw并且优选地为Mw在250道尔顿和10000道尔顿之间、更优选地在400道尔顿和5000道尔顿之间的聚合物。

[0048] RMA可交联脂肪树脂必须具有低于5KOH/gr、优选地低于4KOH/gr、3KOH/gr、2KOH/gr并且最优选地低于1KOH/gr的酸值,因为RMA交联反应为碱催化的,而酸组分干扰碱催化剂C和在催化剂C与A以及任选地D之间的酸碱反应。RMA可交联树脂优选地以包含以下步骤的方法制备:a) 提供包含酸值低于5KOH/gr、优选地低于4KOH/gr、3KOH/gr、2KOH/gr并且最优选地低于1KOH/gr的脂肪酸酯的树脂,和b) 添加优选地具有至少一个酯基的反应性组分A并且更优选地丙二酸酯,以及3) 使反应性组分A的至少一部分与包含脂肪酸酯的树脂反应。此反应优选地为转酯化反应。

[0049] 包含反应性组分A、优选地主要丙二酸酯或乙酰乙酸酯、最优选地丙二酸酯,或包含反应性组分B、优选地丙烯酰基,或反应性组分A或B这两者的RMA可交联脂肪树脂在具有易清洁特性的RMA可交联组合物中使用方面的特征在于

[0050] a) 分子量Mw(重量平均)在1000到20000、优选地2000到15000、更优选地2500到10000之间

[0051] b) 羟值OHV在20到300、优选地20到200或50到150、更优选地75到125、最优选地80到115之间

[0052] c) 酸值AV低于5mg KOH/g,优选地低于3mg KOH/g、2mg KOH/g或甚至1mg KOH/g,

[0053] d) 当量EQW(/反应性C-H或C=C基团)在85到1000、优选地100到750、更优选地125到500、150到400或甚至175到300之间,

[0054] e) 定义为每分子的反应性C-H或C=C的数值平均数的官能度在2到30、优选地3到20、更优选地4到12之间

[0055] f) 玻璃态转变温度Tg=220K到320K,优选地230K到300K,更优选地240K到290K,最

优选地250K到280K(如在本说明书中通过DSC并且参考下文所测量的)。

[0056] 本发明还涉及如本文中所述的新颖RMA可交联脂肪树脂,其可有利地用于特别是根据本发明的针对作为ETC的表面涂料的RMA可交联组合物,而且还可用于制造其它涂料组合物、粘合剂组合物或封闭剂组合物并且作为所述其它涂料组合物粘合剂组合物或封闭剂组合物中的组分。

[0057] RMA可交联组合物形成涂料组合物的最重要部分,即粘结剂体系。RMA可交联组合物可进一步包含与粘结剂体系的交联反应相关的添加剂例如一种或多种反应性减速剂D、作为适用期改善剂的醇、水、可与反应性组分A或B反应的反应性溶剂,而且还包含其它添加剂,如有机溶剂T、流挂控制剂E、粘附性促进剂P和常用其它涂层添加剂如调平剂、UV稳定剂、颜料、填充剂等。水可改善适用期,但优选地,含水量为至多5wt%。

[0058] 在涂覆之前不久混合催化剂C并且因此RMA可交联组合物优选地呈包含一个或多种部分I和一个或多种部分II的成套分装部分的形式,所述部分I包含用于引发RMA交联反应的碱催化剂C且并非均包含A和B,优选地无A和B,所述部分II不包含所述碱催化剂C,而包含RMA可交联组合物的其它剩余组分。

[0059] 因此,本发明还涉及用于涂布基材表面的方法,所述方法包含在涂覆之前不久混合RMA可交联组合物的成套分装部分的至少一种部分I和II,和在基材表面上涂覆所得组合物的层。

[0060] 本发明还涉及本发明的RMA可交联组合物在用于在常规密封剂层上方涂覆表面涂料的涂料组合物中的用途,所述密封剂层基于一种或多种树脂,包括环氧树脂、酚醛树脂、硅烷树脂、硅氧烷树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、聚脲树脂、聚天冬氨酸树脂和其混杂物。

[0061] 将RMA可交联组合物用于涂布原木地板特别是体育馆地板、水泥地板、乙烯地板、水磨石(terrazzo)地板、软木地板、酚醛树脂地板或金属地板而获得良好结果。进一步发现,RMA可交联组合物可用于直接涂布在不含密封剂层的水泥地板上,这与多元醇/异氰酸酯固化粘结剂体系相比是非常有利的。

[0062] 本发明特别涉及上述RMA可交联组合物的用途,其中RMA可交联树脂包含带有小于20wt%或15wt%或10wt%不饱和脂肪酸的具有C8到C18链的脂肪酸,以便制造具有易清洁特性的涂料组合物,所述涂料组合物供用于特别是耐涂鸦涂层和用于医院以及卫生间墙壁和地板的可消毒涂层中。实例示出相对于已知RMA涂层的不同优点。

[0063] 包含本发明的树脂的RMA可交联组合物适于多种涂层应用。含有反应性组分A特别是丙二酸酯的这些脂肪酸改性树脂适合用于形成快速干燥、极高交联的膜的多种涂层应用中,所述膜可被配制成可调的适用期和良好的开放时间平衡。

[0064] 可实现具有显著更长适用期的地板涂层,其具有突出的耐化学性以及耐磨性。这特别适用于包括有效量反应性调节组分D的那些组合物,从而实现长适用期和短指触干燥时间(或操作时间和服务时间)。本发明进一步提供用于具有低VOC的地板涂料组合物中的RMA组合物(鉴于质量环境安全&健康(QESH)要求,所述组合物为有利的),特别是用于含有减少黏度但不有助于VOC的具体反应性溶剂的组合物,所述RMA组合物为尤其可用于具有高颗粒填充剂含量的组合物。

[0065] 在本发明中呈现的组合物为双包装(2K)体系。多种2K合成树脂体系适用于酸催化的胺基交联醇酸树脂、环氧-胺体系和多元醇-聚异氰酸酯体系的主要技术。RMA可交联树脂

和其涂料组合物更快干燥,另外比这些其它技术中的任一种更为快得多地发展硬度。另外,本发明对水分不敏感,多元醇-异氰酸酯体系同样如此。适用期类似于胺基交联的醇酸树脂,然而比环氧-胺体系或多元醇-聚异氰酸酯体系长得多。本发明保持胺基交联醇酸树脂的良好外观和流动特性,但无甲醛。环氧-胺技术和多元醇-异氰酸酯技术均使用具有有问题的毒理学概况的化学物质:环氧树脂中的双-苯酚A/F、胺固化剂、在聚异氰酸酯硬化剂中的单体二异氰酸酯。与这些其它2K体系相比,本发明具有更为有利的毒理学概况。

[0066] 本发明还应用在其中卫生环境需要维持的区域中,如医院、护理室、手术中心、休息室等。另外,高交通公共区域如学校、购物商场、机场需要常常清洁和很好地维持。保护具有“易清洁”特征的表面的任何涂层为设施操作员和拥有者提供优点。此外,涂层将抗污渍并且在美观性上看起来良好。本发明的RMA可交联树脂的突出的易清洁特性对于在上述区域中的涂层应用为令人非常感兴趣的优点。

[0067] 本发明还涉及用于使用根据前述权利要求中任一项的涂料组合物,针对OC的所选水平选定适当高XLD和Tg,或针对Tg的所选水平选定适当高OD和XLD,或针对XLD的所选水平来选定适当高Tg和OC来制备具有易清洁特性的固化涂层的方法,其中适当意指 OE 小于20,优选小于15、10或甚至5。

[0068] 本发明还涉及具有易清洁特性的固化涂层,其通过RMA交联反应在包含RMA供体基团和RMA受体基团的至少一种可交联组分之间交联,特征在于组合物包含选自以下群组的脂肪组分:脂肪酸、脂肪醇、脂肪胺、脂肪硫醇和二聚脂肪酸,

[0069] a.所述固化涂层特征在于定义为脂肪组分的总重量相对于可交联组合物(聚合物有机材料,不包括颜料)的总固体重量的以wt%为单位的油含量OC,通过在固化涂层膜上的DMTA测量测定的高交联密度XLD(在无颜料的情况下测定)和如通过DMTA测量测定的玻璃态转变Tg,

[0070] 其中

[0071] b.OC为0wt%到4wt%并且XLD为至少3.5mmol/g、优选至少4.5mmol/g、5.0mmol/g或甚至5.5mmol/g,并且Tg为至少330K、优选至少340K、350K或甚至360K,或

[0072] c.OC为4wt%到10wt%并且XLD为至少1.9mmol/g、优选至少2.1mmol/g、2.5mmol/g或甚至3mmol/g并且Tg为至少300K、优选至少305K或甚至310K,或

[0073] d.OC为10wt%到14wt%并且XLD为至少1.6mmol/g、优选至少1.7mmol/g、1.9mmol/g、2.1mmol/g或甚至2.5mmol/g并且Tg为至少300K、优选至少305K或甚至310K,或

[0074] e.OC为至少15wt%并且XLD为至少1.4mmol/g、优选至少1.5mmol/g、1.6mmol/g、1.7mmol/g或甚至2mmol/g;并且Tg为至少290K、优选至少295K、300K或甚至305K

[0075] 数年来已经在涂层行业中利用了醇酸树脂。它们将极佳应用特性,包括良好流动、外观和表面湿润提供到多种基材。这是由于醇酸树脂的油/脂肪酸含量,这将醇酸树脂与“无油”聚酯区分。存在于醇酸树脂中的油/脂肪酸有助于减少树脂的表面张力,同时在内部使树脂塑化,从而在涂层膜老化的情况下给予挠曲性和对开裂/收缩的抗性。

[0076] 可供用于醇酸树脂中的脂肪酸和油允许关于成品聚合物的特性和官能度的选择性。由于亚油酸和亚油酸的更高水平,具有更高不饱和度水平的油和脂肪酸(例如,亚麻籽、桐树)通常产生更好的氧化固化。此不饱和度另外还可充当在辐射固化中的反应性部分。

[0077] 具有共轭不饱和度的更高水平的油/脂肪酸(例如,脱水蓖麻油)在辐射固化中将

提供甚至更高水平的氧化固化和更好的反应性,因为共轭允许在氧化和辐射固化期间创建的基团的共振稳定。因此,油/脂肪酸的类型允许配制者在干燥和固化特性方面的选择性。

[0078] 具有较低水平不饱和度的油/脂肪酸,所谓的半干燥油(例如大豆油、妥尔油、向日葵油),仍然可氧化和经由辐射固化但在较低水平下而固化。这允许配制者掺入更硬的片段并且平衡氧化特性和辐射固化特性,同时仍然维持开放膜表面。这对于良好溶剂释放可以是有利的。

[0079] 高饱和油/脂肪酸(例如椰子油、棕榈仁油、动物脂)允许配制者利用油在挠曲性和良好膜流动/外观方面赋予的良好特性,其中涂层老化时黄化水平较低。另外,借助高饱和油/脂肪酸,可减小或消除经由氧化固化的后固化,这为所期望的,因为在一些情况下后固化可导致开裂和剥离。这对于更为动态的基材如原木尤其重要。官能性油如蓖麻(羟基)、斑鸠菊(vernonia)(环氧树脂,天然存在)和环氧化大豆油(工业上制备)允许配制者将各种交联和双固化部分构建到醇酸树脂聚合物中。

[0080] 参考EP2556108和EP2764035用于详细描述RMA可交联组合物中的组分A、B、C或D,其制备,在RMA可交联组合物中使用的量以及测量方法和定义,并且所述文献的说明书由此以引用的方式并入并且为可适用的,除非以其他方式在本文中描述。最重要的特征在下文概括地描述。

[0081] 优选的是,反应性组分A为丙二酸酯或乙酰乙酸酯并且反应性组分B为丙烯酰基。优选的是,在可交联组分中的一种或多种反应性组分A主要包含一种类型反应性组分,主要意指在可交联组分A中优选地大于50%、75%、90%并且最优选地100%的C-H反应性基团来自一种类型反应性组分A,优选地来自丙二酸酯或乙酰乙酸酯并且最优选地主要由丙二酸酯和乙酰乙酸酯组成,或乙酰丙酮作为剩余组分A。上文类似地适用于组分B;因此优选的是,在可交联组分中的一种或多种反应性组分B主要包含一种类型的反应性组分,主要意指在可交联组分B中优选地大于50%、75%、90%并且最优选地100%的C=C反应性基团来自一种类型的反应性组分B。最优选反应性组分B为丙烯酰基。

[0082] 反应性组分A和B优选地构建到聚合物链中或侧接或末端侧接在聚合物链上。本发明的RMA可交联树脂为包含反应性组分A的可交联组分中的一种。任选地,包含反应性组分A的其它可交联组分可存在。优选地,一种或多种其它可交联组分为从以下群组中选择的一种或多种聚合物:在主链、侧链、末端或其组合中含有组分A或B的聚酯、聚氨酯、聚丙烯酸酯、环氧树脂、聚酰胺和聚乙烯树脂。应注意,在本文中鉴于与包含反应性组分A(脂肪聚-A树脂)的脂肪RMA可交联组分有关的易清洁特性描述的分子偏好类似地应用于包含反应性组分B(脂肪聚-B树脂)、优选地丙烯酰基的可交联组分。主要具有反应性组分B的脂肪聚-B树脂例如脂肪聚丙烯酰可用于单独或与具有反应性组分A的脂肪树脂组合而实现易清洁特性。如本文中所述的和技术人员已知的,这类脂肪聚-B树脂可通过组分B与脂肪聚合物的反应以与脂肪聚-A树脂类似的方式制得。

[0083] 在RMA可交联组合物中的可交联组分的相对量经选择,使得在反应性组分B中的活化不饱和反应性基团C=C与在反应性组分A中的活化酸性反应性基团C-H的摩尔比在0.5和2之间并且优选地在0.75到1.5或0.8到1.2之间。

[0084] 倘若存在具有2个C-H反应性基团的反应性溶剂(例如丙二酸酯),则这些也包括于上文比率中的C-H的总量中,因为它们为可交联组分。单官能材料的总量应当低,否则其将

不利地影响涂层特性。优选地，总量单官能反应性溶剂小于10wt%，优选小于5wt%、3wt%或甚至2wt%。

[0085] RMA可交联组合物优选地进一步包含反应性减速剂D，其包含也为在催化剂C作用下可与组分B反应的迈克尔加成供体的X-H基团，其中X为C、N、P、O或S，或具有2到12个碳原子的醇或这两者以便改善在地板上地板涂料组合物涂覆的开放时间和因此操作时间。

[0086] 在组分D中的X-H基团，优选地含有组分的N-H基团，具有至少一个单位、优选地两个单位的pKa(在含水环境中定义)，小于在主要组分A中的C-H基团的pKa，优选地在组分D中的X-H基团的pKa低于13，优选低于12，更优选地低于11，最优选地低于10；其优选地高于7，更优选地8，更优选地高于8.5。

[0087] 组分D优选地包含分子，所述分子含有作为基团-(C=O)-NH-(C=O)-或基团-NH-(O=S=O)或其中N-H基团的氮含于杂环环中的杂环的一部分的N-H，所述杂环环优选地选自以下群组：经取代或未经取代的丁二酰亚胺、戊二酰亚胺、乙内酰脲、三唑、吡唑、咪唑或尿嘧啶，优选地从以下群组中选择：琥珀酰亚胺、苯并三唑和三唑。

[0088] 相对于可交联组分A或B和组分D的总量，组分D以在0.1wt%和10wt%、优选地0.2wt%和7wt%、0.2wt%和5wt%、0.2wt%和3wt%、更优选地0.5wt%和2wt%之间的量存在。组分D以这样的量存在，使得相对于来自存在于可交联聚合物中的组分A的C-H供体基团，在组分D中X-H基团的量不超过30摩尔%，优选不超过20摩尔%，更优选地不超过10摩尔%，最优选地不超过5摩尔%。

[0089] 在另外包含反应性基团X-H并且可与B反应的组分D存在的情况下，在反应性组分B中的活化不饱和反应性基团C=C与在反应性组分A中的反应性基团C-H和在组分D中的反应性基团X-H的总数的摩尔比在0.3和3之间，优选地0.5-2并且甚至更优选地0.75到1.5或0.8到1.2之间。

[0090] 如所描述，RMA可交联组合物包含催化剂C，其为碱并且仅在地板组合物的使用之前不久混合。催化剂C可以是二氧化碳阻断的强碱催化剂，优选地季烷基碳酸氢铵-或烷基碳酸酯(如描述于EP2556108中)。因为此催化剂生成CO₂，所以其优选地用于厚度为至多500微米、400微米、300微米、200微米或150微米的涂层中。

[0091] 对于待用于厚层，特别是用于高构建并且高度填充的地板涂层中的组合物，催化剂C优选地为均匀活性强碱催化剂，即，非如上所述的表面解块类型。优选地，这类催化剂用于具有厚度为150微米、200微米或300微米至多2000微米、1500微米、1000微米或10,000微米的涂层。厚度的上限实际上仅由成本和预定用途确定。

[0092] 如描述于EP0326723中，合适均匀催化剂C为环氧物与叔胺的反应产物。叔胺和环氧树脂组分在全部组分的组合期间或在其之前不久组合。可替代地，叔胺或环氧树脂与组合的组分A和B混合，并且催化剂的剩余成分添加到其中。优选的环氧物组分含有环氧基作为缩水甘油酯、缩水甘油醚或α烯烃的环氧化产物。优选的叔胺为三亚乙基二胺。

[0093] 优选的均匀催化剂C为来自含有酸性X-H基团的化合物的碱性阴离子X-的盐，其中X为N、P、O、S或C，并且其中阴离子X-为可与组分B反应的迈克尔加成供体，并且阴离子X-特征在于两个以上单位的对应酸X-H的pKa(C)，所述pKa(C)低于大部分组分A的pKa(A)并且低于10.5。此催化剂的详情描述于WO2014166880A1中，其由此以引用的方式并入。此催化剂C尤其适用于其中没有可供用于允许CO₂蒸发的大表面的应用，如在厚膜应用的情况下。

[0094] 在这种情况下,催化剂C为根据式Cat"1"X"的盐,其中Cat"1"为非酸性阳离子,无抑制组分A和B的交联反应的能力。这意味着,如果任何质子与阳离子缔合,则其酸性不比在组分A中的主要C-H官能基的酸性大两个以上单位,优选地大不超过1个单位并且更优选地大不超过0.5pKa单位。有用的阳离子的实例包括无机阳离子,优选地碱性或碱土金属阳离子,更优选地K⁺、Na⁺和Li⁺,或有机物阳离子、如四烷基铵和四烷基磷盐,以及具有质子但为极其非酸性的阳离子,例如强碱性有机碱(例如,1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)或四甲基胍)的质子化物质。这些碱将能够引发在组分A和B之间的交联反应,但不干扰以其质子化形式的反应(抑制)。

[0095] 鉴于RMA交联反应为碱催化的事实,酸性组分应当不用于组合物,使得在催化剂C和A及任选地D之间的酸碱反应不被干扰。优选地,组合物不含酸性组分。

[0096] RMA组合物可包含对于溶解某些组分或对于调节RMA组合物至适当操作黏度(例如用于喷雾涂覆)需要的一种或多种有机溶剂T。用于RMA可交联组合物中的有机溶剂为不含有酸杂质的常见涂层溶剂,如乙酸烷基酯(优选地乙酸丁酯或乙酸己酯)、醇(优选地C2到C6醇)、N烷基吡咯烷、乙二醇醚、二-丙二醇甲醚、二丙二醇甲醚、丙二醇甲醚乙酸酯、酮等。

[0097] 挥发性溶剂的量可在0wt%和60wt%、50wt%或40wt%之间,但鉴于QESH,优选地组合物具有低挥发性有机化合物(VOC)含量并且因此,相对于可交联组分A和B的总和,挥发性有机溶剂的量优选小于30wt%、20wt%、15wt%、10wt%、5wt%并且最优选地小于2wt%或甚至1wt%。

[0098] 在需要低黏度和低VOC的情况下,优选的是RMA可交联组合物包含可起作用的单体、二聚或低聚可交联组分A或B而非挥发性有机溶剂作为反应性溶剂。这些还可以是具有在活化亚甲基或次甲基中的仅1个反应性酸性质子(C-H)的化合物A'或具有仅1个反应性不饱和基团(C=C)的化合物B'。相对于RMA组合物的总重量,挥发性有机溶剂加反应性溶剂的总量在0wt%和30wt%之间,并且挥发性有机溶剂小于5wt%。

[0099] RMA可交联组合物可用于不同应用,包括涂层、粘合剂、墨水、合成树脂地板或用作结构复合材料中的粘结剂,但优选地为任选地包含如对于设想应用可需要的另外常用涂层添加剂的涂料组合物(即涂料)。

[0100] 如本领域的技术人员将已知的,可基于待使用的可交联组分调整最终涂层的Tg和交联密度(XLD),因此Tg或交联密度期望水平的调节在无过度挑战的情况下应当为可能的。

[0101] 在第一级近似值中,最终交联涂层的Tg将通过如以下的关系而与原始组分的Tg有关:

[0102] $T_{g\text{最终}} = T_{g\text{最小}} + C^*[\text{键联}]$

[0103] 其中Tgmix为将在最终涂层中最终成为固体的不反应的组分的混合物的Tg,其可通过福克斯(Fox)方程式从那些原始组分的Tg来估计。

$$[0104] \frac{1}{T_{g\text{最终}}} = \sum_i \frac{w_i}{T_{g_i}}$$

[0105] 其中i为最终成为固体涂层的组分,wi为重量分数,并且Tgi为独立组分的Tg。

[0106] [键联]为以mmol/g最终固体为单位的形成于分子之间的新(RMA)键联的浓度,并且C为常量(对于我们讨论的RMA体系,C的值估计在约27K.g/mmol下)。

[0107] 对于液体材料,此Tg将通过DSC测定,而不通过DMTA;在我们的经验中,如在10K/min的加热速率下通过DSC和描述的DMTA方法测定的值之间仅存在有限偏移量。

[0108] 如本领域的技术人员将知道的,交联密度XLD为形成于材料中的可交联组分之间的键联(连接至当量)的浓度和其官能度(每分子的反应官能团数量)的函数。

[0109] 在第一级近似值中,交联密度可按比例估计为:

$$[0110] XLD = \frac{\sum_i (F_i - 2)}{\text{最终成为膜的有机固体总质量}}$$

[0111] 其中i为在组合物中的将已至少反应一次的全部分子;并且Fi为由其它分子形成的键联的数量。此数量不必然等于反应性部分的最大量,因为可存在于不完全转化或非化学计量条件下反应的反应性部分的仅一部分;在此情况下,统计预期值可用于Fi。使用这类关系,本领域的技术人员将知道如何选择在配制物中的可交联组分以独立地将最终Tg和XLD调节至更高降低值。

[0112] 实例

[0113] 以下为仅借助于实例给出的本发明的某些实施例的描述。

[0114] 实例涉及包含RMA可交联醇酸树脂和二氧化碳(carbondioxide)阻断的碱催化剂的组合物,所述催化剂为季铵盐与经烷基取代的碳酸酯。表1示出催化剂组合物。

[0115] 如描述于下文实例1到实例5中,合成若干丙二酸酯化的(malonated)醇酸树脂。在实例1中,脂肪酸为椰子脂肪酸并且反应性组分A为丙二酸酯且通过丙二酸二甲酯的转酯化而引入。此树脂主要基于具有低黄化倾向的饱和脂肪酸。在实例5中,脂肪酸为椰子脂肪酸和环氧化大豆甲酯,并且反应性组分A为丙二酸二甲酯。

[0116] RMA可交联组合物的组分B为TMPTA或DiTMPTA,其在作为预混物的配制物中与颜料浆或单独地或同时混合。表2列出涂料组合物的组分。

[0117] 实例1:丙二酸酯化醇酸树脂1(MA1)

[0118] 向配备有冷凝器、搅拌器、加热套、取样管、附接到热表的热电偶以及充装甲苯的迪安-斯达克(Dean-Stark)分水器的三升、四颈式反应烧瓶中装入349.91份椰子脂肪酸、395.47份三羟甲基丙烷、62.73份季戊四醇、100.10份的邻苯二甲酸酐、93.60份的己二酸和0.94份的氧化二丁基锡,并且在无搅动的情况下用氮气以0.5标准立方英尺每小时(SCFH)鼓泡15分钟,接着搅动15分钟。然后,将反应混合物加热到450°F到455°F,在蒸馏开始时中断氮气流。将混合物保持在450°F到455°F,为了酸值<1,根据需要添加甲苯以维持稳定回流。一旦达到酸值,就将混合物在氮气层下冷却到180°F。将742.89份的丙二酸二甲酯添加到反应混合物,将填充柱添加到反应器且将迪安-斯达克分水器排水。将树脂加热到330°F且保持,直至甲醇蒸馏停止。然后,将氮气鼓泡增加到2.0SCFH以除去共沸物溶剂,并且将树脂冷却且过滤。所得丙二酸酯官能性树脂含有11.4%残留丙二酸二甲酯并且具有Z1到Z2的加德纳-霍尔特(Gardner-Holdt)黏度,其中酸值为0.5并且APHA色彩为98。数均分子量为1490,重均分子量为8530。

[0119] 实例5:丙二酸酯化醇酸树脂5(MA5)

[0120] 向配备有冷凝器;搅拌器;加热套;加料漏斗;附接到控制匣(Love控制系列32A)的热电偶;以及充装甲苯的迪安-斯达克分水器的四颈式反应烧瓶中装入21.4份(以重量计)的椰子脂肪酸、29.2份的三羟甲基丙烷、11.6份的邻苯二甲酸酐、0.07份的氧化二丁基锡,

并且在0.5SCFH(标准立方英尺每小时)(0.014m³hr⁻¹)氮气流下加热到165°C。在165°C,水开始共沸地蒸馏。将反应温度增加到230°C并且维持在此温度下直至达到酸值<1.0。将醇酸树脂冷却到110°C。将30.9份的丙二酸二甲酯添加到此树脂,并且将温度增加到180°C。添加最小量的甲苯以共沸地蒸馏甲醇。在150°C,甲醇开始蒸馏出。反应温度保持在180°C,以收集全部甲醇。一旦乙醇停止出来,就将反应冷却到110°C。向此树脂添加20.2份的甲基环氧树脂大豆油酸酯。将温度增加到180°C。由于在链末端处的甲酯的转酯化,甲醇开始蒸馏出。反应保持在180°C,以蒸馏出全部甲醇。将氮气流增加到2SCFH(0.057m³hr⁻¹),以在冷却时除去全部甲苯。过滤并且储存环氧树脂官能性丙二酸酯化醇酸树脂。所得树脂具有98%的非易失性材料(NVM);密度9.40lb/加仑,加德纳-霍尔特黏度Z5到Z6,酸值0.42;数均分子量(Mn)2500;重均分子量(Mw)8500;和多分散性3.4。

[0121] 实例A:催化剂1到3的制备

[0122] 催化剂1和催化剂2为二氧化碳阻断的氢氧化四丁铵催化剂并且以描述于EP2556108中的方式制备(催化剂C5)。组合物在表1中列出:

[0123]

组分	催化剂1	催化剂2
含水TBAH(55%)	44.60	0
在甲醇中的TBAH(40%)	0	80
去离子水	4.90	0
碳酸二乙酯	20.10	0
碳酸二甲酯	0	17.2
正丙醇	30.40	0
甲醇	0	13

[0124] 催化剂3的制备

[0125] 催化剂3为根据W02014166880A1的均匀碱催化剂。电磁搅拌器置于含有74.26g的乙醇的烧瓶中。在轻缓混合下,添加17.49g的苯并三唑,并且然后缓慢添加8.25g的KOH。使溶液升温到49°C并且混合两小时,以制得KBZT催化剂(催化剂3)。通过滴定测定碱浓度为1.324meq/g。

[0126] 通过将如所指示的组分和预溶解组分混合,由在表2中提到的组分制备涂层配制物。但涂层配制物不含有催化剂。其在稍后添加。不明确鉴别并且描述的常用涂层添加剂为熟知可商购的用于调平、消泡(Foamstar ST-2446)的组分、表面活性剂(Byk 310:315 1:4)、著色剂(Chroma Chem 844-9955)、表面调节剂(Silmer ACR-D2)。

[0127] 表2

[0128]

涂料配方	A
丙二酸酯化椰子-醇酸树脂1	41.33
TMP-三乙酰乙酸酯	7.29
Miramer M300	15.42
Miramer M410	18.83
Silmer ACR-D2	0.12
随后添加	
甲基丙基酮	17.02

总计	100.0
----	-------

[0129] 实例B1

[0130] 100克的配制物A与5.82克的催化剂3混合，并且然后涂覆到钢板上。在40分钟之后，涂料彻底干燥。混合涂料的适用期小于1小时。次日，测定考尼格摆撞硬度(Konig Pendulum Hardness)为大于30秒。MEK抗性测定为大于100次双摩擦，因此示出良好耐化学性。

[0131] 易清洁测试：

[0132] 实例A1：在实例A中的100g的配制物与5.2g的催化剂2混合，并且然后涂覆在Leneta卡片上并且风干72小时。干燥擦除记号笔用于画线。然后，在各种时间间隔之后，用干燥布擦除所述线。结果汇总于下表3中。

[0133] 表3：对于丙二酸酯化醇酸树脂涂料的干燥擦除标记测试结果

在实例 A1 上的干燥擦除标记	
分钟	标记评分
30	0

60	0
100	0
1980	0
0 = 无标记留下	

[0136] 用对照的基于丙二酸酯化聚酯(MPE1)的涂层并列进行类似测试。

[0137] 比较实例配制物CMark1：澄清涂料配制物通过以下方式制备：将53.8g的MPE1与23.6g的DTMPTA、3g的乙酸丁酯及3.1g的正丙醇混合，并且用3.3g的催化剂CAT4将其催化。膜以50mu到60mu的层厚度涂覆，并且在80°C下干燥20hr。

[0138] 配制物Mark2：通过以下方式制备澄清涂料配制物：将52.1g MA9与31.2g的DTMPTA混合，并且用处于50ueq/g固体的水平的催化剂CAT4将其催化。膜以50mu到60mu的层厚度涂覆，并且在80°C下干燥20hr。

标记测试	板标记				永久性标记	
	1 小时	36 小时	132 小时	240 小时	1 小时	36 小时
白板	1	1	3	4	20	16
CMark1	1	1	1	1	16	20
Mark2	1	1	1	1	10	8
	1 小时	48 小时	165 小时	240 小时	1 小时	48 小时

[0140] 指示的时间为在涂覆标记墨水之后的时间。较低数量指示更高度的易清洁。可见，基于MA9的RMA涂层执行得最佳。

[0141] 在第二测试中，两种不同颜料放置在使用丙二酸酯化醇酸树脂MA9和作为比较的丙二酸酯化聚酯MPE1制得的涂层上。在除去颜料之后，测量剩余在涂层上的量(另外参见下文进一步的描述)。这也为“易清洁”特征的指示，较低的值指示更好的性能。

[0142] 表5：使用2种不同颜料的易清洁测试

[0143]	材料剩余		
	涂覆的涂层	CMark1	Mark2
	碳黑	7.7%	3.7%
	氧化铁	42.9%	7.3%

[0144] 从以上数据可知,显而易见的是,基于丙二酸酯化醇酸树脂MA9的配制物具有突出的“易清洁”特征。

[0145] 另一组实例在下文给出。在以下实例中的构成单体的缩写在表1中给出。

[0146] 表1: 缩写

[0147]	DEM	丙二酸二乙酯
	DMIPA	间苯二甲酸二甲酯
	HHPA	六氢邻苯二甲酸酐
	LME	月桂酸甲酯
	M300	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(美王(Miwon))
	M370	三(2-羟乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯(美王)
	M4004	季戊四醇(E0)正四丙烯酸酯(美王)
	M410	二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯(美王)
	M0	油酸甲酯
	NPG	新戊二醇
	OME	辛酸甲酯
	TMPAA	三羟甲基丙烷三乙酰乙酸酯(Lonzamon AATMP)

[0148] 丙二酸酯化聚酯MPE1

[0149] MPE1制备如下:使382g的新戊二醇、262.8g的六氢邻苯二甲酸酐和0.2g的丁基锡酸进入具有以拉西环填充的蒸馏色谱柱的反应器中。混合物在240℃下,在氮气下聚合到0.2mg KOH/g的酸值。混合物冷却到130℃并且添加355g的丙二酸二乙酯。将反应混合物加热到170℃并且在减压下将乙醇除去。树脂进一步冷却并且用乙酸丁酯稀释到85%固体,以产生具有OH值16mgKOH/g、GPC Mn 1750和丙二酸酯当量350(活性C-H EQW 175)的材料。

[0150] 丙二酸酯化醇酸树脂9(MA9)

[0151] MA9为使用椰子油作为油组分,30%的油长度、108mg KOH/g的OH值,1800的GPC Mn和4350的Mw的丙二酸酯化醇酸树脂。此材料的丙二酸酯当量为360(活性C-H当量185)。

[0152] 丙二酸酯化醇酸树脂10(MMO)

[0153] 向配备有冷凝器;搅拌器;加热套;Hempel填充柱;以及附接到控制匣的热电偶的四颈式反应烧瓶中装入104.0份的甲基月桂酸酯、505.5份的新戊二醇、207.4份的六氢邻苯二甲酸酐、0.28份的氢氧化正丁基锡并且在氮气流下加热到170℃。在170℃,水开始蒸馏。将反应温度增加到220℃并且维持在此温度直至达到酸值<1.0。在氮气流下将醇酸树脂冷却到120℃,除去填充柱并且添加479.7份的丙二酸二乙酯。将反应温度增加到150℃,在此温度下乙醇开始蒸馏出。将温度增加到170℃并且维持在此温度下,直至乙醇停止出来。在170℃下使混合物在真空下并且维持,由此来收集全部残留乙醇。所得醇酸树脂具有73mg KOH/g的羟值;338的丙二酸酯当量(C-H EQW 169);10%的油长度;838的GPC Mn;1267的Mw。

[0154] 用于从11到14制备丙二酸酯化醇酸树脂的通用程序 (MA 11到14)

[0155] 用于制备丙二酸酯化醇酸树脂的典型过程如下。向配备有冷凝器；搅拌器；加热套；Hempel填充柱；以及附接到控制匣的热电偶的四颈式反应烧瓶中装入295.7份的甲基月桂酸酯、455.5份的新戊二醇、147.3份的间苯二甲酸二甲酯、0.27份的氢氧化正丁基锡并且在氮气流下加热到170℃。在170℃，甲醇开始蒸馏出。将反应温度增加到200℃到220℃并且维持在此温度下，直至甲醇停止出来。在氮气流下将醇酸树脂冷却到<120℃，除去填充柱并且添加447.1份的丙二酸二乙酯。将反应温度增加到150℃，在此温度下乙醇开始蒸馏出。将温度增加到170℃并且维持在此温度下，直至乙醇停止出来。在170℃下使混合物在真空下并且维持，由此来收集全部残留乙醇。一旦乙醇停止出来，将反应在室温下冷却并且将所得树脂储存于闭合容器中。

[0156] 实例10到实例14的丙二酸酯化醇酸树脂组合物和特性在表2中给出

[0157] 表2：丙二酸酯化醇酸树脂组合物和特性

醇酸树 脂代码	构成单体的份数								OH 值 (KOH/g)	油长 度	CH- EQW*		
	LME	HHPA	OME	MO	NPG	DMIPA	DEM	Mn					
Mw	D												
MA10	8	16	-	-	39	-	37	838	1267	1.5	73	10	169.0
MA11	22	-	-	-	34	11	33	1029	1544	1.5	31	29	180.5
MA12	21	-	-	-	32	10	37	1070	1607	1.5	17	28	165.0
MA13	-	-	16	-	34	11	39	1061	1751	1.7	38	23	159.6
MA14	-	-	-	25	31	9	35	1100	1760	1.6	31	34	185.4

[0159] *活性CH-当量

[0160] 丙二酸酯化醇酸树脂15 (MA15)

[0161] 向配备有冷凝器；搅拌器；加热套；以及附接到控制匣 (Love控制系列32A) 的热电偶的四颈式反应烧瓶中装入415.8的份十二烷醇、178.8份的丙二酸二乙酯、0.11份的氢氧化正丁基锡，并且在氮气流下加热到150℃。在150℃，乙醇开始蒸馏出。将反应增加到170℃并且维持在此温度下，直至乙醇停止出来。在170℃下使混合物在真空下并且维持，由此来收集全部残留乙醇。所得树脂具有36的羟值；227的CH-EQW；519的GPC Mn；569的GPCMw。

[0162] 丙二酸酯化聚酯16 (MP 16)

[0163] 向配备有冷凝器；搅拌器；加热套；以及附接到控制匣 (Love控制系列32A) 的热电偶的四颈式反应烧瓶中装入185.1份的新戊二醇、314.9份的丙二酸二乙酯、0.1份的氢氧化正丁基锡，并且在氮气流下加热到150℃。在150℃，乙醇开始蒸馏出。将反应增加到170℃并且维持在此温度下，直至乙醇停止出来。在170℃下使混合物在真空下并且维持，由此来收集全部残留乙醇。所得树脂具有45.5的羟值；89的CH-EQW；1350的GPC Mn；2407的Mw；和1.8的多分散性。

[0164] 醇酸树脂17 (A17)

[0165] 向配备有冷凝器；搅拌器；加热套；以及附接到控制匣 (Love控制系列32A) 的热电偶的四颈式反应烧瓶中装入166.1份的新戊二醇、683.6份的甲基月桂酸酯、0.20份的氢氧化正丁基锡，并且在氮气流下加热到170℃。在170℃，甲醇开始蒸馏出。将反应温度增加到200℃并且维持在此温度下，直至甲醇停止出来。在170℃下使混合物在真空下并且维持，由此来收集全部残留乙醇。所得醇酸树脂具有41的羟值；89%的油长度；461的Mn；542的Mw；

137和1.2的多分散性。

[0166] 硫醇 (Mercaptane) 改性的多官能性丙烯酸酯 (SH-M410)

[0167] 向配备有用铁氟龙 (Teflon) 涂布的磁棒和磁性搅拌板的单颈反应烧瓶中装入20.0份的M410、2.86份的三乙胺，并且在环境温度下搅拌。一旦混合物均匀，就在反应烧瓶中逐滴加入8.64份十二硫醇。NMR用于测定M410的反应的双键的百分比。其为25%。所得硫醇改性的多官能性丙烯酸酯具有30%的油长度和667的Mn。

[0168] 表3: 催化剂4 (CAT4) 组合物 (碱含量0.928mmol/g)

[0169]

组分	催化剂C
含水TBAH (55%)	100
碳酸二乙酯	45.1
正丙醇	181

[0170] 用于制备并且涂覆涂层配制物的通用程序

[0171] 将供体组分和受体组分、任何添加剂以及稀释溶剂输送到烧瓶并且混合。在获得均匀混合物之后，添加所述量的催化剂4。催化剂4的组合物在表3中列出。

[0172] 将涂层配制物在玻璃面板 ($175 \times 100 \times 3\text{mm}$) 上拉制，以获得50微米到60微米的干层厚度。在大多数情况下，固化在80°C进行24h，以允许最大转化并且避免通过溶剂滞留的膜不均匀性。在室温下测试易清洁特性。

[0173] 由在表4中提到的组分制备涂层配制物。

[0174] 表4:RMA配制物

[0175]

组分	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
MA9, 克	0.0	0.0	14.7	0.0	0.0	0.0	29.3
MPE1, 克	0.0	0.0	26.6	35.8	0.0	0.0	12.4
TMPAA, 克	0.0	29.3	8.9	4.7	25.9	24.0	5.1
MP16, 克	35.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MA15, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.6	0.0
MA10, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MA11, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A17, 克	0.0	0.0	0.0	8.6	8.6	0.0	0.0
MA12, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MA13, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MA14, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
预溶解:							
1,2,4-三唑, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
丁二酰亚胺, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
正丙醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
随后添加以及混合:							
M410, 克	41.6	47.6	30.8	0.0	42.0	43.4	32.0
M4004, 克	0.0	0.0	0.0	33.6	0.0	0.0	0.0
M300, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

M370, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SH-M410, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BuAc, 克	2.1	2.1	1.7	1.5	2.2	2.1	1.9
正丙醇, 克	16.8	16.8	13.2	12.1	17.7	16.8	15.1
随后添加以及混合:							
催化剂4, 克	4.1	4.2	4.1	3.7	3.7	4.1	4.1

[0176]

表5:RMA配制物

[0177]

组分	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14
MA-9, 克	7.3	32.5	0.0	38.6	43.0	44.4	44.3
MPE1, 克	12.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TMPAA, 克	4.3	0.8	0.0	5.8	6.4	1.8	0.0

[0178]

MP16, 克	0.0	9.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MA15, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MA10, 克	0.0	0.0	24.1	0.0	0.0	0.0	0.0
MA11, 克	23.4	0.0	24.1	0.0	0.0	0.0	0.0
A17, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MA12, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MA13, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MA14, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
预溶解:							
1,2,4-三唑, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
丁二酰亚胺, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
正丙醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
随后添加以及混合:							
M410, 克	31.1	34.2	28.8	32.5	30.9	0.0	0.0
M4004, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	34.2	32.6
M300, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
M370, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SH-M410, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BuAc, 克	1.9	2.1	2.1	2.1	1.7	9.5	2.1
正丙醇, 克	15.0	16.8	16.8	16.8	13.7	5.7	16.8
随后添加以及混合:							
催化剂4, 克	4.2	4.1	4.1	4.1	4.3	4.3	4.2

[0179]

表6:RMA配制物

组分	A15	A16	A17	A18	A19	A20	A21	A22
MA-9, 克	44.4	44.6	44.6	0.0	48.3	0.0	48.4	0.0
MPE1, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TMPAA, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	1.8	3.1	0.0	0.0
MP16, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MA15, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MA10, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MA11, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	46.5	0.0	48.7
A17, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MA12, 克	0.0	0.0	0.0	54.5	0.0	0.0	0.0	0.0
MA13, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MA14, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
预溶解:								
1,2,4-三唑, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0
丁二酰亚胺, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	0.0
正丙醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	17.5	0.0
随后添加以及混合:								
M410, 克	0.0	0.0	0.0	33.9	30.2	27.4	29.0	28.3
M4004, 克	32.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
M300, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
M370, 克	0.0	32.4	32.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SH-M410, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BuAc, 克	2.1	2.1	2.1	0.7	1.7	2.0	0.0	2.1
正丙醇, 克	16.8	16.8	16.8	5.9	13.7	16.8	0.0	16.8
随后添加以及混合:								
催化剂4, 克	4.2	4.1	4.2	5.0	4.3	4.1	3.1	4.1

[0182] 表7:RMA配制物

组分	A23	A24	A25	A26	A27	A28	A29	A30
MA9,克	51.2	53.0	0.00	53.8	0.0	0.0	0.0	0.0
MPE1,克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	58.8	57.2
MA5,克	0	0	58.8	0	0	0	0	0
TMPAA,克	1.9	0.0	0.00	2.2	18.7	0.0	0.0	1.9
MP16,克	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MA15,克	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MA10,克	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MA11,克	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A17,克	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MA12,克	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MA13,克	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MA14,克	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	51.1	0.0	0.0
预溶解:								
1,2,4-三唑,克	0.0	0.4	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
丁二酰亚胺,克	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
正丙醇	0.0	7.1	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

随后添加以及混合:								
M410, 克	0.0	0.0	29.8	0.0	0.0	29.2	0.0	29.8
M4004, 克	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
M300, 克	27.3	26.9	0.00	21.0	0.0	0.0	26.9	0.0
M370, 克	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SH-M410, 克	0.0	0.0	0.00	0.0	58.2	0.0	0.0	0.0
BuAc, 克	5.7	8.1	0.00	2.2	2.1	1.7	1.2	0.7
正丙醇, 克	9.6	0.0	7.9	16.8	16.9	13.6	8.9	6.1
随后添加以及混合:								
催化剂4, 克	4.4	4.5	3.55	4.1	4.1	4.4	4.1	4.4

[0184]

表8

[0185]

组分	A31	A32	A33	A34	A35	A36
MA9, 克	0.0	0.0	23.1	0.0	0.0	0.0
MPE1, 克	62.5	0.0	23.9	42.9	0.0	0.0
TMPAA, 克	0.0	0.0	0.9	0.0	3.0	0.0

[0186]

MP16, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MA15, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MA10, 克	0.0	47.5	0.0	0.0	0.0	0.0
MA11, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	44.6	0.0
A17, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MA12, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MA13, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	48.2
MA14, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
预溶解:						
1,2,4-三唑, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
丁二酰亚胺, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
正丙醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
随后添加以及混合:						
M410, 克	0.0	29.5	0.0	0.0	0.0	31.8
M4004, 克	23.9	0.0	0.0	0.0	29.5	0.0
M300, 克	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
M370, 克	0.0	0.0	32.7	0.0	0.0	0.0
SH-M410, 克	0.0	0.0	0.0	40.4	0.0	0.0
BuAc, 克	1.1	2.1	1.7	1.5	2.1	1.7
正丙醇, 克	8.4	16.8	13.6	11.1	16.7	13.7
随后添加以及混合:						
催化剂4, 克	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.5

[0187]

用于制备2K聚氨酯配制物C1的过程

[0188] 将所述量的Setalux 1774-SS70(69%固体, 5%OH, 商业Nuplex材料) 和甲基正戊基酮(MAK) 转移到烧瓶并且混合。在获得均相混合物之后, 添加所述量的Setalux 91780 VS-55(62%固体, 4.5%OH, 商业Nuplex材料)、调平添加剂BYK-358N和MAK并且混合。一旦混

合物均匀,就在丙烯酸多元醇的搅拌的混合物中添加所述量的Tolonate HDT-LV(康睿(Vencorex))。以与在用于制备RMA配制物的通用程序中类似的方式将所得混合物涂覆在玻璃面板上。在140°C下固化进行2小时。这产生具有52微米的干层厚度的涂层。在固化膜在室温下冷却后,测试易清洁特性。

[0189] 表9:2K聚氨酯配制物C1的配制物

	组分	C1
	预混物:	
[0190]	Setalux 1774-SS70, 克	48.8
	MAK, 克	2.9
	混合并且添加:	0.0
	Setalux 91780 VS-55, 克	22.2
	随后混合并且添加:	0.0
[0191]	BYK-358N, 克	0.04
	MAK, 克	0.9
	随后混合并且添加:	0.0
	Tolonate HDT-LV***, 克	25.1

[0192] ***具有100%非挥发物和23%NCO的聚异氰酸酯

[0193] 易清洁测试的结果

[0194] 表10:配制的涂层的易清洁特性的实例和比较实例

涂层	OL	XLD	Tg	ØE
A1a	0.0	5.1	364	15.4
A2	0.0	6.4	383	8.3
A3	5.3	2.8	303	5.7
A4	9.9	2.0	307	8.0
A5	10.0	5.5	381	2.5
A6	10.0	5.5	386	5.5
A7	10.8	3.3	337	14.3
A8	11.3	2.7	323	5.0
A9	12.3	3.6	344	2.6
A10	12.3	1.7	315	11.9
A11	14.6	3.5	343	2.9
A12	15.5	3.2	340	2.7
A13	16.0	2.8	303	9.9
A14	16.7	2.7	305	6.9
A15	16.8	2.7	305	7.4
A16	16.8	1.5	342	18.2
A17	16.8	1.5	343	19.4
A18	16.9	2.1	312	6.8
A19	17.4	2.9	330	1.3
A20	17.5	1.7	295	7.5
A21	18.1	2.2	323	3.0
A22	18.3	1.9	312	2.9
A23	18.5	3.1	329	1.5
A24	19.2	2.8	326	1.2
A25	19.3	2.4	322	2.0
A26	20.3	2.2	314	2.1
A27	22.7	1.9	307	6.6
A28	21.8	2.1	315	6.2
比较实例				
A29	0.0	3.0	336	28.9
A30	0.0	2.3	333	24.0
A31	0.0	1.2	306	23.7
A32	6.3	1.7	321	31.2
A33	8.7	1.3	337	26.2
A34	15.8	0.9	294	34.8
A35	16.8	1.3	265	27.6
A36	13.9	2.7	330	30.7
C1	0.0	1.3	338	25.3

[0197] 表11描述,相对于如由强制干燥的组合物(80°C,24小时)指示的‘最终’特性,在环境干燥本发明的组合物时特性的发展的影响。可见,在初始干燥期间,EtC特性改善,因为涂层的Tg和XLD特性发展增大到优选的范围。

[0198] 表11:固化方法对易清洁特性的影响

涂层^{a)}	OL	XLD	Tg	ØE
A20 ^{b)}	18.1	n.a.	n.a.	31.5
A20 ^{c)}	18.1	n.a.	n.a.	7.8
A20 ^{d)}	18.1	2.2	323	3.0
A23 ^{b)}	19.2	2.1	297	39.9
A23 ^{c)}	19.2	2.1	308	12.4
A23 ^{d)}	19.2	2.8	326	1.2

[0199] ^{a)} A20的A20”和A20’相同配制物;A23的A23”和A23’相同配制物

[0200] ^{b)} 在室温下固化4h

[0201] ^{c)} 在室温下固化>120h

[0202] ^{d)} 在80°C下后固化24h

[0203] 基于色彩测量进行易清洁测试的通用程序

[0204] 在测试之前,所涂面板的CIE 1976 (L,a,b) 色彩使用AvaSpec-ULS2048光谱仪在550nm的波长下测量。使用移液管将碳黑颜料以8%水浆料形式涂覆到所涂面板上,在涂层上形成6到8个不同斑点并且使其在室温下与涂层接触24小时。将面板倒置;轻敲背部,并且使用1-cm野猪毛刷涂,直至沉积干燥的所得碳黑停止脱落。再次使用光谱仪测量测试面板在染色斑点位置处的色彩(L,a,b)。

[0205] 所涂面板在涂覆碳黑之前和之后的CIE色差ØE被定义为:

$$AE = \sqrt{((AL)^2 + (\varnothing a)^2 + (\varnothing b)^2)}$$

[0207] 其中,ØL、Δ a和Δ b表示参考色彩和测试面板之间的L、a、b值的差异。此值用作易清洁特性的量度:□E值越低,认为这些特性越好。

[0208] 基于重量测量进行易清洁测试的通用程序

[0209] 在测试之前,使用分析天平测定所涂面板的重量(0.1mg精度)。类似于色彩测量方法,将碳黑浆料涂覆在所涂面板上并且使其在室温下干燥24小时。小心地将面板称重以测定所得干燥碳黑的准确量。在称重之后,将面板倒置并且轻敲背部,直至沉积干燥的所得碳黑停止脱落。再次称重面板,以测定涂层所沾染的碳黑的重量%:此值越低,涂层的易清洁特性越好。用碳黑浆料并且还用氧化铁浆料进行此实验

[0210] 基于永久性标记进行易清洁测试的通用程序

[0211] 使用永久性记号笔在涂层上画线。使用经异丙醇浸渍的擦拭纸清洁并且在数完给定时间之后完全除去一条线所需的拭纸数量(如果除线不完全,那么在擦拭纸上不再有墨水可见时停止测试)。

[0212] 用于动态机械热分析的通用程序

[0213] 在相关材料的独立膜上执行动态机械热分析(DMTA)测量。通常,涂覆在玻璃上的膜(用于易清洁测试)可从基材除去用于所述目的。在其它情况下,在聚丙烯(易于释放)基材上制备类似膜。通过在11Hz频率下,从100°C到200°C,在5°C/min的加热速率下,施加0.03%张力进行DMTA测量。

[0214] 涂层的Tg从损耗模量(E")具有最大值的温度测定:这些为在本申请中使用,并且在权利要求中提到的Tg值。

[0215] 根据橡胶弹性理论,通过应用以下公式计算交联密度(XLD):

$$[0216] \quad v_e = \frac{E'}{3RT}$$

[0217] 其中使用在橡胶平台处的弹性模量(E')的最小值。此值以mmol/mL为单位,在使用有机物涂层的密度时所述单位可转化成mmol/g值:我们已假设用于本文描述的全部体系的此值为1.2g/ml。