



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101570663 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 20

(21) 申请号 200910137499. X

(22) 申请日 2009. 04. 27

(30) 优先权数据

102008021151. 6 2008. 04. 28 DE

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 S·萨默 J·魏卡德 E·吕曼

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
31100

代理人 樊云飞

(51) Int. Cl.

C09D 175/14 (2006. 01)

C09J 175/14 (2006. 01)

C08J 7/04 (2006. 01)

D06M 15/564 (2006. 01)

B05D 7/16 (2006. 01)

审查员 马振鹏

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

基于高分子量水性聚氨酯分散体的抗粘连性、可辐射固化的涂料体系

(57) 摘要

本发明描述基于高分子量水性聚氨酯分散体的抗粘连性且可辐射固化的涂料体系及其制备方法, 以及该涂料体系作为油漆和 / 或粘合剂的应用, 本发明还涉及具有这些油漆和 / 或粘合剂的制品和基材。

1. 基于可辐射固化的水性聚氨酯分散体的涂料体系,其包含:

I) 由 A)、B)、C)、D)、E) 和 F) 得到的聚氨酯:

A) 40-80 重量%的含羟基组分,其包含:

A1) 以组分 (A)-(F) 和 (II) 的总重量为基准计,10-80 重量%的一种或多种选自聚酯(甲基)丙烯酸酯或聚醚(甲基)丙烯酸酯的含羟基预聚物,其 OH 值为 5-300 毫克 KOH/ 克固体,包含在暴露于高能辐射后会与烯键式不饱和双键发生聚合反应的基团,

A2) 以组分 (A)-(F) 和 (II) 的总重量为基准计,0-50 重量%的一种或多种含(甲基)丙烯酸酯基的单体醇,其 OH 值为 35-1000 毫克 KOH/ 克固体,

B) 0.1-20 重量%的一种或多种对异氰酸酯基呈活性的化合物,该化合物含有非离子型、离子型或能形成离子基团的类型的基团,并且对于聚氨酯分散体具有分散作用,

C) 0.1-30 重量%的含羟基和 / 或胺的组分,其包含:

C1) 以组分 (A)-(F) 和 (II) 的总重量为基准计,0.1-10 重量%的羟基和 / 或胺官能的单体化合物,该化合物的官能度为 3-6,分子量为 92-254 克 / 摩尔,

和 / 或

C2) 以组分 (A)-(F) 和 (II) 的总重量为基准计,0.1-20 重量%的羟基和 / 或胺官能的聚酯, C2、C3 和 / 或 C4 聚醚和聚醚酯,其官能度为 2.3-4.0,分子量为 238-4000 克 / 摩尔,

D) 以组分 (A)-(F) 和 (II) 的总重量为基准计,0-30 重量%的选自下组的羟基官能化合物:单醇和 / 或二醇,分子量的范围都为 32-118 克 / 摩尔;聚酯,聚碳酸酯, C2、C3 和 / 或 C4 聚醚、聚醚酯和聚碳酸酯聚酯,它们的官能度都为 1.0-2.0,分子量范围都为 300-4000 克 / 摩尔,

E) 以组分 (A)-(F) 和 (II) 的总重量为基准计,0.1-10 重量%的单胺、二胺和 / 或二官能氨基醇,

F) 以组分 (A)-(F) 和 (II) 的总重量为基准计,10-50 重量%的一种或多种多异氰酸酯,

前提是在 (I) 的合成中不使用聚环氧(甲基)丙烯酸酯,

和

II) 0-40 重量%的选自组分 (A1) 的低聚(甲基)丙烯酸酯,其双键密度大于 2.0 摩尔双键 / 千克固体,并且在暴露于高能辐射后能够与烯键式不饱和化合物发生聚合反应,

组分 (A)-(F) 和组分 (II) 的重量百分数之和为 100 重量%,涂料体系中存在的 (I) 和 (II) 的混合物的重均分子量 MW 大于 50000-3000000 克 / 摩尔。

2. 如权利要求 1 所述的基于可辐射固化的水性聚氨酯分散体的涂料体系,其特征在于,组分 (C1) 包括含 3-10 个碳原子的脂族或脂环族三醇、四醇、六醇、三胺和 / 或四胺。

3. 如权利要求 1 所述的基于可辐射固化的水性聚氨酯分散体的涂料体系,其特征在于,组分 (C1) 包括丙三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、季戊四醇、二(三羟甲基)丙烷、二季戊四醇、山梨糖醇、葡萄糖、果糖、二亚乙基三胺和 / 或三亚乙基四胺。

4. 如权利要求 1 所述的基于可辐射固化的水性聚氨酯分散体的涂料体系,其特征在于,组分 (C2) 包括选自下组的聚酯醇:己二酸、间苯二甲酸和邻苯二甲酸酐与三羟甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、己二醇、丁二醇、二甘醇、单乙二醇或新戊二醇或上述二醇的混合物的反应产物。

5. 如权利要求 4 所述的基于可辐射固化的水性聚氨酯分散体的涂料体系,其特征在在于,所述聚酯醇的分子量为 300-4000 克 / 摩尔。

6. 如权利要求 1 所述的基于可辐射固化的水性聚氨酯分散体的涂料体系,其特征在在于,组分 (C2) 包括聚乙二醇、聚丙二醇和 / 或聚四氢呋喃。

7. 如权利要求 1 所述的基于可辐射固化的水性聚氨酯分散体的涂料体系,其特征在在于,所述涂料体系中存在的 (I) 和 (II) 的混合物的重均分子量 MW 为 100000-2000000 克 / 摩尔。

8. 如权利要求 1 所述的基于可辐射固化的水性聚氨酯分散体的涂料体系,其特征在在于,所述涂料体系中至少包含引发剂,如果需要,还包含助剂和添加剂,使得可以在高能辐射下固化。

9. 一种制备如权利要求 1 所述的涂料体系的方法,其包括以下步骤:

i) 组分 A)-D) 与组分 F) 反应,形成聚氨酯预聚物,

ii) 使组分 II 与步骤 i) 的反应产物混合,和

iii) 将步骤 ii) 之后得到的混合物分散在水中,形成水性聚氨酯分散体,

如果合适,引入(潜)离子基团,组分 B) 在与组分 II 混合之前、混合过程中或混合之后或者在分散之前、分散过程中或分散之后至少部分地被中和,和

聚氨酯预聚物与组分 E 在步骤 i) 之后的任意可能时刻进行反应。

10. 如权利要求 9 所述的方法,其特征在在于,聚氨酯预聚物的残余游离异氰酸酯基与组分 (E) 的反应进行到 80% -110% 的程度。

11. 如权利要求 9 所述的方法,其特征在在于,在步骤 i) 结束时的 NCO 含量与理论上可获得的 NCO 含量之间的差值在 +2.0 重量%至 -1.0 重量%之间。

12. 包含如权利要求 1 所述的涂料体系的粘合剂或漆。

13. 涂布了如权利要求 12 所述的漆的基材。

14. 如权利要求 13 所述的基材,其特征在在于,所述基材选自下组:矿物基底、木材、木质材料、家具、木块地面、门、窗框、金属制品、塑料、纸、纸板、软木、矿物基材、织物和皮革。

15. 包含如权利要求 1 所述的涂料体系的双固化体系。

基于高分子量水性聚氨酯分散体的抗粘连性、可辐射固化的涂料体系

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请根据 35 U. S. C. § 119(a-d) 要求于 2008 年 4 月 28 日提交的德国专利申请第 10 2008 021151 号的优先权。

[0003] 发明背景

[0004] 本发明描述基于高分子量水性聚氨酯分散体的抗粘连性且可辐射固化的涂料体系及其制备方法,以及该涂料体系作为油漆和 / 或粘合剂的应用,本发明还涉及具有这些油漆和 / 或粘合剂的制品和基材。

[0005] 基于聚氨酯聚合物的可辐射固化的水性涂料体系已经用于包括木材、塑料和皮革在内的基材的涂布,它们的显著特征在于具有多种有益的性质,例如良好的耐化学性和机械稳定性。特别有利的是在高能辐射辅助下,通过聚合物中存在的烯键式双键的交联,聚氨酯外涂层具有超快的固化速率。

[0006] 对于许多应用,例如在木材 / 家具涂层或塑料涂层的情况中,在水蒸发之后但辐射固化发生之前,初始物理干燥起着重要作用。在辐射固化之前,基材具有仍然发粘不能堆叠的膜涂层,即使像传输过程中涂装车间内发生的那种最轻微的机械应力也会在涂层上留下划痕,损坏涂层。因此,为了传输和储存已经进行了涂布但还没有辐射固化的基材,涂布机可能需要在高成本和复杂工艺条件下运行,以接受规格以外的产品。

[0007] 在辐射固化之前,至今为止知道的具有良好物理干燥性能的体系仍然是非常敏感的。原因在于处理水性粘合剂的涂装车间内的大气湿度通常较高,导致还没有辐射固化的膜开始溶胀,变软。因而导致抗粘连性涂层不再具有容易操作和堆叠储存之类的优点。

[0008] 希望获得在物理干燥后具有抗粘连性的涂层,该涂层的耐水性足以在高大气湿度下也能保持防粘连性,或者在不完全辐射固化的情况下具有一定程度的防粘连性,这种不完全辐射固化的情况是例如复杂形状的物品,例如椅子。使用这类涂料体系将提高涂布操作的效率,因而降低涂布成本。

[0009] 目前对涂料体系的要求是多方面的。因此,如果可辐射固化的涂料体系仅仅在物理干燥后具有防粘连性是不够的,还要求得到的膜在辐射固化后具有高化学稳定性和良好的机械强度。

[0010] EP-A 753 531 描述了基于含羟基聚酯丙烯酸酯和聚环氧丙烯酸酯的聚氨酯丙烯酸酯分散体。尽管该文献中描述的膜可以物理干燥,但是在辐射固化之前它们的耐水性不佳,而且它们在辐射固化后对溶剂的耐受性也较差。在该申请中,特意不使用官能度大于或等于 3 的醇或胺形成高分子量聚氨酯丙烯酸酯,以提高防粘连性。

[0011] EP-A 942022 描述了基于含羟基聚酯、聚醚或聚氨酯丙烯酸酯以及聚环氧丙烯酸酯的聚氨酯丙烯酸酯分散体。根据文中所述,该涂料体系形成物理干燥的透明涂料,但是在辐射固化之前的耐水性不够。而且,由于芳族组分,使用聚环氧丙烯酸酯会导致较差的耐候稳定性。使用聚环氧丙烯酸酯同样会导致在辐射固化后形成易碎的膜,因此对塑料基材的粘附性较差。

[0012] EP-A 872 502 描述了基于含羟基聚酯丙烯酸酯和聚醚丙烯酸酯的可辐射固化的水性聚氨酯分散体。该涂料体系形成可物理干燥但防粘连性差的膜。溶剂耐受性同样不够。该文献中没有描述特意使用官能度大于或等于 3 的醇或胺来提高防粘连性。

[0013] 本发明的目的是提供基于可辐射固化的水性聚氨酯分散体的涂料体系,该涂料体系在物理干燥之后、辐射固化之前提供具有良好防粘连性的涂层。这些涂层即使不进行辐射固化也具有足够的耐水性,因此即使在高大气湿度下仍然保持防粘连性。而且,在辐射固化后,膜涂层具有机械强度和高耐化学性。

[0014] 通过使用官能度大于或等于 3 的胺和醇制备分散体中存在的聚氨酯来实现该目的。

[0015] 发明概述

[0016] 因此,本发明提供基于可辐射固化的水性聚氨酯分散体的涂料体系,该体系包含:

[0017] I) 由 A)、B)、C)、D)、E) 和 F) 得到的聚氨酯:

[0018] A) 40-80 重量%的含羟基组分,其包含:

[0019] A1) 以组分 (A)-(F) 和 (II) 的总重量为基准计,10-80 重量%的一种或多种选自聚酯(甲基)丙烯酸酯或聚醚(甲基)丙烯酸酯的含羟基预聚物,其 OH 值为 5-300 毫克 KOH/克固体,包含在暴露于高能辐射后会与烯键式不饱和双键发生聚合反应的基团,

[0020] A2) 以组分 (A)-(F) 和 (II) 的总重量为基准计,0-50 重量%的一种或多种含(甲基)丙烯酸酯基的单体醇,其 OH 值为 35-1000 毫克 KOH/克固体,

[0021] B) 以组分 (A)-(F) 和 (II) 的总重量为基准计,0.1-20 重量%的一种或多种对异氰酸酯基呈活性的化合物,该化合物含有非离子型、离子型或能形成离子基团的类型的基团,并且对于聚氨酯分散体具有分散作用,

[0022] C) 以组分 (A)-(F) 和 (II) 的总重量为基准计,0.1-30 重量%的含羟基和/或胺的组分,其包含:

[0023] C1) 以组分 (A)-(F) 和 (II) 的总重量为基准计,0.1-10 重量%的羟基和/或胺官能的单体化合物,该化合物的官能度为 3-6,分子量为 92-254 克/摩尔,

[0024] 和/或

[0025] C2) 以组分 (A)-(F) 和 (II) 的总重量为基准计,0.1-20 重量%的羟基和/或胺官能的聚酯,C2、C3 和/或 C4 聚醚和聚醚酯,其官能度为 2.3-4.0,分子量为 238-4000 克/摩尔,

[0026] D) 以组分 (A)-(F) 和 (II) 的总重量为基准计,0-30 重量%的选自下组的羟基官能化合物:单醇和/或二醇,分子量的范围都为 32-118 克/摩尔;聚酯,聚碳酸酯,C2、C3 和/或 C4 聚醚、聚醚酯和聚碳酸酯聚酯,它们的官能度都为 1.0-2.0,分子量范围都为 32-4000 克/摩尔,

[0027] E) 以组分 (A)-(F) 和 (II) 的总重量为基准计,0.1-10 重量%的单胺、二胺和/或二官能氨基醇,

[0028] F) 以组分 (A)-(F) 和 (II) 的总重量为基准计,10-50 重量%的一种或多种多异氰酸酯,

[0029] 前提是在 (I) 的合成中不使用聚环氧(甲基)丙烯酸酯;

[0030] 和

[0031] II) 0-40 重量%的选自组分 (A1) 的低聚 (甲基) 丙烯酸酯, 其双键密度大于 2.0 摩尔双键 / 千克固体, 并且在暴露于高能辐射后能够与烯键式不饱和化合物发生聚合反应,

[0032] 组分 (A)-(F) 和组分 (II) 的重量百分数之和为 100 重量%, 涂料体系中存在的 (I) 和 (II) 的混合物的重均分子量 MW 大于 50000-3000000 克 / 摩尔。

[0033] 本发明还提供制备本发明的涂料体系的方法, 该方法包括以下步骤:

[0034] i) 组分 A)-D) 与组分 F) 反应, 形成聚氨酯预聚物,

[0035] ii) 使组分 II 与步骤 i) 的反应产物混合, 和

[0036] iii) 将步骤 ii) 之后得到的混合物分散在水中, 形成水性聚氨酯分散体,

[0037] 如果合适, 引入 (潜) 离子基团, 组分 B) 在与组分 II 混合之前、混合过程中或混合之后或者在分散之前、分散过程中或分散之后至少部分地被中和, 以及

[0038] 聚氨酯预聚物与组分 E 在步骤 i) 之后的任意可能时刻进行反应。

[0039] 优选实施方式详述

[0040] 本发明适宜按照如下方式进行: 将组分 (A)、(B)、(C) 和 (D) 作为初始进料引入反应器中, 如果合适用与水混溶但对异氰酸酯基呈惰性的溶剂稀释, 加热到 30-80°C 的温度, 如果合适, 在与多异氰酸酯 (F) 反应之前, 向化合物 (A)、(B)、(C) 和 (D) 的混合物中加入异氰酸酯加成反应催化剂, (A)、(B)、(C) 和 (D) 中的异氰酸酯 - 活性基团与异氰酸酯基 (F) 的摩尔比为 1 : 0.8-1 : 2.5, 将依据步骤 i) 得到的聚氨酯与低聚 (甲基) 丙烯酸酯 (II) 一起溶解在丙酮中, 得到低聚 (甲基) 丙烯酸酯 / 丙酮溶液; 剧烈搅拌下, 依据步骤 iii), 将该溶液引入含一种或多种胺 (E) 的分散水中, 或者相反, 将分散水 / 胺混合物加入聚氨酯低聚 (甲基) 丙烯酸酯 / 丙酮溶液中。如果合适, 随后蒸馏除去丙酮。

[0041] 本发明还提供依据本发明方法得到的在物理干燥后具有抗粘连性的可辐射固化的涂料体系。

[0042] 如果由组分 (B) 引入的酸和 / 或碱的中和程度为 50% -125%, 则依据本发明方法得到的涂料体系是较佳的。中和程度超过 100% 是指与聚合物结合的酸或碱相比, 分别使用过量的碱或酸进行中和。

[0043] 如果预聚物的残余游离异氰酸酯基与组分 (E) 的反应进行到 35% -150% 的程度, 则依据本发明方法得到的涂料体系是较佳的。当使用化学计量不足的胺 (E) 时, 残余的游离异氰酸酯基与水反应而慢慢消耗。当使用过量的胺 (E) 时, 将不再存在任何未反应的异氰酸酯基, 得到胺官能聚氨酯。

[0044] 如果存在以下组分, 则依据本发明方法得到的涂料体系是较佳的: 0.1-10 重量% 的官能度为 3-6 且分子量为 92-254 克 / 摩尔的羟基和 / 或胺官能化合物,

[0045] 和 / 或

[0046] 0.1-20 重量% 的羟基和 / 或胺官能的聚酯, 聚碳酸酯, C2、C3 和 / 或 C4 聚醚、聚醚酯和聚碳酸酯聚酯, 其官能度为 2.5-4.0, 分子量为 238-4000 克 / 摩尔。

[0047] 如果 (I) 和 (II) 的混合物的重均分子量 MW 优选为 100000-2000000 克 / 摩尔, 更优选为 150000-1000000 克 / 摩尔, 则依据本发明方法得到的涂料体系是较佳的。

[0048] 如果聚氨酯预聚物与组分 (E) 在丙酮溶液中的反应在组分 (II) 加入之前或之后进行, 则依据本发明方法得到的涂料体系是较佳的。

[0049] 如果水性聚氨酯分散体还包含至少一种引发剂,如果合适还包含助剂和添加剂,并且在高能辐射下固化,则依据本发明方法得到的涂料体系是较佳的。

[0050] 如果水性聚氨酯分散体含有小于 5 重量%的有机溶剂,则依据本发明方法得到的涂料体系是较佳的。

[0051] 本发明还提供依据本发明方法得到的涂料体系在生产粘合剂和 / 或抗粘连性透明清漆或色漆中的应用。

[0052] 本发明还提供依据本发明方法得到的涂料体系在生产粘合剂和 / 或抗粘连性透明清漆或色漆中的应用。

[0053] 本发明还提供包含依据本发明方法得到的涂料体系的抗粘连性透明清漆或色漆。

[0054] 本发明还提供包含依据本发明方法得到的涂料体系的粘合剂。

[0055] 本发明还提供包含依据本发明方法得到的涂料体系的硬质透明清漆或色漆在生产带涂层基材中的应用。

[0056] 本发明还提供包含依据本发明方法得到的涂料体系的粘合剂在生产由至少两种或更多种材料构成的制品中的应用。

[0057] 本发明还提供包含抗粘连性透明清漆或色漆的基材,所述清漆或色漆包含依据本发明方法得到的涂料体系。

[0058] 如果基材选自木材、木质材料、家具、木块地面、门、窗框、金属制品、塑料、纸、纸板、软木、矿物基材、织物或皮革,则具有包含依据本发明方法得到的涂料体系的抗粘连性透明清漆或色漆的基材是较佳的。

[0059] 本发明还提供包含粘合剂的制品,所述粘合剂包含依据本发明方法得到的涂料体系。

[0060] 如果制品由至少两种类似和 / 或不同的选自下组的材料构成,则具有包含依据本发明方法得到的涂料体系的粘合剂的制品是较佳的:木材、木质材料、家具、木块地面、门、窗框、金属制品、塑料、纸、纸板、软木或皮革。

[0061] 组分 (A) 包含组分 (A1) 和任选的组分 (A2)。

[0062] 组分 (A1) 包含含饱和基团的低聚物和聚合物。这些含不饱和基团的低聚物和聚合物选自下组:聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚醚酯(甲基)丙烯酸酯、包含烯丙基醚结构单元的不饱和聚酯、和所述化合物的组合。

[0063] 在聚酯(甲基)丙烯酸酯中,可以用作组分 (A1) 的是 OH 值为 15-300 毫克 KOH/克固体、优选为 60-200 毫克 KOH/克固体的含羟基聚酯(甲基)丙烯酸酯。在该羟基官能聚酯(甲基)丙烯酸酯 (A1) 的制备中,总共可以使用 7 组单体组分:

[0064] 第一组 (a) 包括烷二醇 (alkanediol) 或二醇 (diol) 或它们的混合物。烷二醇的分子量为 62-286 克 / 摩尔。烷二醇优选选自下组:乙二醇,1,2- 和 1,3- 丙二醇,1,2-、1,3- 和 1,4- 丁二醇,1,5- 戊二醇,1,6- 己二醇,新戊二醇,环己烷 -1,4- 二甲醇,1,2- 和 1,4- 环己二醇,2- 乙基 -2- 丁基丙二醇。优选的二醇是含醚氧的二醇,例如二甘醇,三甘醇,四甘醇,双丙甘醇,三丙二醇,分子量为 200-4000、优选 300-2000、更优选 450-1200 克 / 摩尔的聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇。上述二醇与 ϵ -己内酯或其它内酯的反应产物也可用作二醇。

[0065] 第二组 (b) 包括官能度大于或等于 3 且分子量为 92-254 克 / 摩尔的醇,和 / 或由这些醇开始制备的聚醚。特别优选的官能度大于或等于 3 的醇是丙三醇、三羟甲基丙烷、季

戊四醇、二季戊四醇和山梨糖醇。一种特别优选的聚醚是 1 摩尔三羟甲基丙烷与 4 摩尔环氧乙烷的反应产物。

[0066] 第三组 (c) 包括单醇。特别优选的单醇选自下组：乙醇, 1- 和 2- 丙醇, 1- 和 2- 丁醇, 1- 己醇, 2- 乙基己醇, 环己醇和苄醇。

[0067] 第四组 (d) 包括分子量为 104-600 克 / 摩尔的二羧酸和 / 或它们的酸酐。优选的二羧酸及其酸酐选自下组：邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸酐、环己烷二羧酸、马来酸酐、富马酸、丙二酸、琥珀酸、琥珀酸酐、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸、第六组 (f) 中所列的脂肪酸的氢化二聚体。

[0068] 第五组 (e) 包括偏苯三酸或偏苯三酸酐。

[0069] 第六组 (f) 包括选自苯甲酸、环己羧酸、2- 乙基己酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸的单羧酸和选自月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、十七酸、硬脂酸、二十二碳烷酸、蜡酸、棕榈油酸、油酸、二十碳烯酸 (icosenic acid), 亚油酸、亚麻酸和花生四烯酸的天然和合成脂肪酸。

[0070] 第七组 (g) 包括丙烯酸、甲基丙烯酸和 / 或二聚丙烯酸。

[0071] 合适的含羟基聚酯 (甲基) 丙烯酸酯 (A1) 包括至少一种选自组 (a) 或 (b) 的组分与至少一种选自组 (d) 或 (e) 的组分和至少一种选自组 (g) 的组分的反应产物。

[0072] 特别优选的组 (a) 的组分选自下组：乙二醇, 1,2- 和 1,3- 丙二醇, 1,4- 丁二醇, 1,6- 己二醇, 新戊二醇, 环己烷 -1,4- 二甲醇, 1,2- 和 1,4- 环己二醇, 2- 乙基 -2- 丁基丙二醇, 含醚氧的二醇, 其选自二甘醇、三甘醇、四甘醇、双丙甘醇和三丙二醇。优选的组 (b) 的组分选自下组：丙三醇, 三羟甲基丙烷, 季戊四醇或 1 摩尔三羟甲基丙烷与 4 摩尔环氧乙烷的反应产物。特别优选的组 (d) 和 (e) 的组分选自下组：邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸酐、马来酸酐、富马酸、琥珀酸酐、戊二酸、己二酸、十二烷二酸、第六组 (f) 中所列的脂肪酸的氢化二聚体、偏苯三酸酐。优选的组 (g) 的组分是丙烯酸。

[0073] 如果需要, 还可以在这些聚酯 (甲基) 丙烯酸酯中引入具有已知的分散作用的基团。例如, 作为醇组分, 可以按比例使用聚乙二醇和 / 或甲氧基聚乙二醇。作为化合物, 可以使用由醇制备的聚乙二醇、聚丙二醇和它们的嵌段共聚物, 以及这些聚二醇的单甲醚。特别合适的是分子量为 500-1500 克 / 摩尔的聚乙二醇单甲醚。

[0074] 在酯化后, 还可以使一些残余的未酯化的游离羧基, 特别是 (甲基) 丙烯酸的这些羧基与单、二或聚环氧化物反应。优选的环氧化物是单体、低聚或聚合的双酚 A、双酚 F、己二醇和 / 或丁二醇或它们的乙氧基化和 / 或丙氧基化衍生物的缩水甘油醚。该反应尤其可用于增加聚酯 (甲基) 丙烯酸酯的 OH 值, 这是因为环氧化物 / 酸反应在各情况中都产生一个 OH 基。所得产物的酸值为 0-20 毫克 KOH / 克, 优选为 0-10 毫克 KOH / 克, 更优选为 0-5 毫克 KOH / 克固体。该反应优选在催化剂催化下进行, 催化剂的例子是三苯膦、硫二甘醇、卤化铵和 / 或卤化磷和 / 或锆化合物或锡化合物, 例如乙基己酸锡 (II)。

[0075] 聚酯 (甲基) 丙烯酸酯的制备参见以下文献：DE-A 4 040 290, 第 3 页第 25 行至第 6 页第 24 行；DE-A 3 316 592, 第 5 页第 14 行至第 11 页第 30 行；P. K. T. Oldring (编), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, 第 2 卷, 1991, SITA Technology, 伦敦, 第 123-135 页。

[0076] 同样适合作为组分 (A1) 的是通过丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸与聚醚反应得到的含羟基聚醚 (甲基) 丙烯酸酯。聚醚选自下组 : 在选自三羟甲基丙烷、乙二醇、丙二醇、二甘醇、双丙甘醇、丙三醇、季戊四醇、新戊二醇、丁二醇和己二醇的任何所需羟基和 / 或胺官能起始分子上具有环氧乙烷、环氧丙烷和 / 或四氢呋喃的均聚物、共聚物或嵌段共聚物。

[0077] 除了不饱和化合物外, 组分 (A1) 优选还包含 NCO- 活性化合物, 更优选是羟基。通过这些羟基, 组分 (A1) 部分或完全结合到聚氨酯框架中。

[0078] 优选的组分 (A1) 是选自下组的化合物 : 具有羟基和不饱和基团的聚酯 (甲基) 丙烯酸酯、聚醚 (甲基) 丙烯酸酯和聚醚酯 (甲基) 丙烯酸酯。

[0079] 特别优选作为组分 (A1) 的是羟基官能聚酯 (甲基) 丙烯酸酯和聚醚 (甲基) 丙烯酸酯。

[0080] 另外, 可以单独使用组分 (A1) 的化合物, 或者使用组分 (A1) 和以下化合物 (A2) 的组合。

[0081] 组分 (A2) 包括含 (甲基) 丙烯酸酯基团且 OH 值为 35-1000 毫克 KOH/ 克、优选 OH 值为 130-966 毫克 KOH/ 克固体的一种或多种单体醇。这类含 (甲基) 丙烯酸酯基的醇选自下组 : (甲基) 丙烯酸 2- 羟乙酯, (甲基) 丙烯酸 2- 羟乙酯的己内酯增链的改性物, 例如 Pemcure[®] 12A (考吉斯 (Cognis), 德国), (甲基) 丙烯酸 2- 羟丙酯, (甲基) 丙烯酸 4- 羟丁酯, (甲基) 丙烯酸 3- 羟基 -2,2- 二甲基丙酯, 平均单羟基官能的二、三、四或五 (甲基) 丙烯酸多元醇酯, 所述多元醇例如三羟甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、二 (三羟甲基) 丙烷、二季戊四醇, 乙氧基化、丙氧基化或烷氧基化的三羟甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、二 (三羟甲基) 丙烷、二季戊四醇或它们的工业级混合物, (A2) 结合到组分 (A)、(B)、(C)、(D) 和 (F) 的加合物中的反应通过仍然游离的羟基官能团进行。

[0082] 而且, 还可以使用由含双键的酸与任选含双键的单体环氧化合物反应得到的醇作为组分 (A2)。优选的反应产物选自 (甲基) 丙烯酸与 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯或与饱和一元羧酸的缩水甘油酯的反应产物。饱和一元羧酸选自下组 : 2,2- 二甲基丁酸、乙基甲基丁酸、乙基甲基戊酸、乙基甲基己酸、乙基甲基庚酸和乙基甲基辛酸。

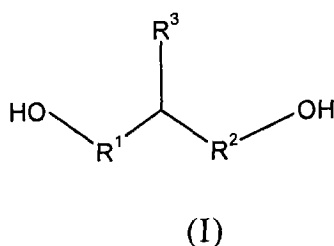
[0083] 特别优选作为组分 A2 的是 (甲基) 丙烯酸 2- 羟乙酯, (甲基) 丙烯酸 2- 羟丙酯, 三丙烯酸季戊四醇酯, 五丙烯酸二季戊四醇酯, 乙基甲基庚酸缩水甘油酯与 (甲基) 丙烯酸的加合物, 以及它们的工业级混合物。

[0084] 组分 (B) 包括一种或多种对异氰酸酯基具有活性且对于水性聚氨酯分散体具有分散作用的化合物。对异氰酸酯基具有活性且具有分散作用的化合物是指酸、碱、离子化合物和含醚基的化合物。优选的酸和碱具有选自羟基、氨基和巯基的基团, 通过这些基团化合物结合到组分 (A)、(C)、(D) 和 (F) 的反应产物中, 它们的异氰酸酯 - 活性基团随后转化为相应的具有分散作用的基团, 其选自铈盐、铵盐、羧酸盐和磺酸盐。特别优选的酸、碱和离子化合物选自下组 : 一羟基和二羟基羧酸、一氨基和二氨基羧酸、一羟基和二羟基磺酸、一氨基和二氨基磺酸、一羟基和二羟基膦酸、一氨基和二氨基膦酸以及它们的盐, 例如二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、羟基新戊酸、N-(2- 氨基乙基) - 丙氨酸、2-(2- 氨基乙基氨基) 乙磺酸、乙二胺丙基 - 或 - 丁基磺酸、1,2- 或 1,3- 丙二胺乙基磺酸、苹果酸、柠檬酸、乙醇酸、乳酸、甘氨酸、丙氨酸、牛磺酸、赖氨酸、3,5- 二氨基苯甲酸、异佛尔酮二胺 (1- 氨基 -3,3,5- 三甲基 -5- 氨基甲基环己烷或 IPDA) 与丙烯酸的加合物 (EP-A 916647, 实施例 1) 以及它们的

碱金属盐和 / 或铵盐 ; 亚硫酸氢钠和丁 -2- 烯 -1,4 二醇的加合物、聚醚磺酸酯、2- 丁烯二醇和 NaHSO_3 的丙氧基化加合物 (例如在 DE-A 2 446 440 (第 5-9 页, 通式 1-111) 中描述的), 以及 N- 甲基二乙醇胺和具有羧基或羧酸根和 / 或磺酸根和 / 或铵根的化合物。特别优选的离子化合物是包含羧基和 / 或磺酸根作为离子基团的化合物, 例如 2-(2- 氨基乙基氨基) 乙磺酸的盐或异佛尔酮二胺和丙烯酸的加合物 (EP 916 647 A1, 实施例 1) 的盐、以及二羟甲基丙酸的盐。

[0085] 优选的含醚基的化合物选自由醇制备的聚乙二醇、聚丙二醇和它们的嵌段共聚物, 以及这些聚二醇的单甲醚。优选的是官能度为 1-3 的线型结构的聚醚, 还优选是通式 (I) 的化合物 :

[0086]



[0087] 式中 :

[0088] R^1 和 R^2 各自独立地表示具有 1-18 个碳原子的二价脂族、脂环族或芳族基, 该基团中可含有氧原子和 / 或氮原子, R^3 是烷氧基封端的聚环氧乙烷基。

[0089] 优选的聚醚选自下组 : 平均每分子含有 5-70 个、优选 7-55 个环氧乙烷单元的单官能聚环氧烷聚醚醇, 例如通过常规方法对合适的起始分子进行烷氧基化得到的类型, 如 Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie, 第 4 版, 第 19 卷, Verlag Chemie, Weinheim 第 31-38 页中所述。

[0090] 优选用于该目的的起始分子选自下组 : 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、同分异构的戊醇、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、同分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、二甘醇单烷基醚, 例如二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇单丁醚 ; 不饱和醇, 例如烯丙醇、1,1- 二甲基烯丙醇或油醇 ; 芳香醇, 例如苯酚、同分异构的甲酚或甲氧基苯酚 ; 芳脂族醇, 例如苯甲醇、茴香醇或肉桂醇 ; 一元仲胺, 例如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二丁胺、二 (2- 乙基己基) 胺、N- 甲基 - 和 N- 乙基环己胺或二环己胺 ; 以及杂环仲胺, 例如吗啉、吡咯烷、哌啶或 1H- 吡唑。特别优选的起始分子选自下组 : 饱和一元醇、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚和二甘醇单丁醚。特别优选使用二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚或二甘醇单丁醚。

[0091] 适用于烷氧基化反应的环氧烷是环氧乙烷和环氧丙烷, 它们可以按照任意的顺序、或者以混合物的形式用于烷氧基化反应中。

[0092] 聚环氧烷聚醚醇可以是纯聚环氧乙烷聚醚, 也可以是其中至少 30 摩尔 %、优选至少 40 摩尔 % 的环氧烷单元由环氧乙烷单元组成的混合聚环氧烷聚醚。优选的非离子化合物是其中包含至少 40 摩尔 % 的环氧乙烷单元和不超过 60 摩尔 % 的环氧丙烷单元的单官能混合聚环氧烷聚醚。

[0093] 上述酸可通过与中和剂反应转化为相应的盐, 所述中和剂是例如三乙胺、乙基二

异丙基胺、二甲基环己胺、二甲基乙醇胺、氨、N- 乙基吗啉、LiOH、NaOH 和 / 或 KOH。在此情况中,中和的程度为 50% -125%。

[0094] 组分 (C) 包括组分 (C1) 和 / 或组分 (C2)。

[0095] 组分 (C1) 优选自下组:含 3-10 个碳原子的脂族或脂环族三醇、四醇和六醇以及三胺和四胺。优选的三醇是丙三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷和三羟甲基丁烷。优选的四醇选自季戊四醇和二(三羟甲基)丙烷。优选的六醇是二季戊四醇、山梨糖醇和己糖,例如葡萄糖和果糖。优选的三胺和四胺是二亚乙基三胺和三亚乙基四胺。

[0096] 特别优选的三醇是丙三醇和三羟甲基丙烷,特别优选的四醇是二(三羟甲基)丙烷和季戊四醇,特别优选的六醇是二季戊四醇。

[0097] 组分 (C2) 包括羟基和 / 或胺官能的聚酯,C2、C3 和 / 或 C4 聚醚和聚醚酯,其官能度为 2.3-4.0,分子量为 238-4000 克 / 摩尔。

[0098] 优选的羟基官能聚酯醇是基于脂族、脂环族和 / 或芳族单羧酸、二羧酸、三羧酸和 / 或多元羧酸 (polycarboxylic acid) 与单醇、二元醇、三元醇和 / 或多元醇的聚酯醇。特别优选的聚酯醇选自己二酸、间苯二甲酸和邻苯二甲酸酐与三羟甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、己二醇、丁二醇、二甘醇、单乙二醇或新戊二醇或上述二醇的混合物的反应产物,其分子量为 300-4000,优选为 300-2500。

[0099] 优选的羟基官能聚醚醇选自:通过环醚聚合得到的反应产物,或通过环氧烷与在 (C1) 中提及的三官能或六官能起始分子反应得到的产物。特别优选的是平均分子量为 238-4000 克 / 摩尔的聚乙二醇和 / 或聚丙二醇,以及平均分子量为 500-4000 克 / 摩尔、优选为 800-3000 克 / 摩尔的聚四氢呋喃。

[0100] 组分 (D) 包括选自下组的羟基官能化合物:单醇和 / 或二醇,分子量的范围都为 32-118 克 / 摩尔;羟基官能聚酯,聚碳酸酯,聚氨酯, C2、C3 和 / 或 C4 聚醚、聚醚酯和聚碳酸酯聚酯,它们的官能度都为 1.0-2.0,分子量范围都为 300-4000 克 / 摩尔。

[0101] 优选的组分 (D) 的二醇选自下组:含 2-20 个碳原子的脂族、芳脂族或脂环族单醇和 / 或二醇。单醇优选自下组:甲醇、乙醇,1- 丙醇,1- 丁醇,1- 戊醇,1- 己醇,2- 丙醇,2- 丁醇和 2- 乙基己醇。优选的二醇选自下组:乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、双丙甘醇、三丙二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、新戊二醇、2- 乙基-2- 丁基丙二醇、三甲基戊二醇、1,3- 丁二醇、1,4- 环己烷二甲醇、1,6- 己二醇、1,2- 和 1,4- 环己二醇、氢化的双酚 A(2,2- 二(4- 羟基环己基)丙烷)、2,2- 二甲基-3- 羟基丙酸 2,2- 二甲基-3- 羟基丙基酯。特别优选的是 1,4- 丁二醇、1,4- 环己烷二甲醇和 1,6- 己二醇。

[0102] 优选的数均分子量为 300-4000 克 / 摩尔、优选 500-2500 克 / 摩尔的低聚物和 / 或更高分子量二醇或氨基醇,例如羟基官能低聚物和 / 或聚合物如羟基官能聚酯,聚碳酸酯,聚氨酯, C2、C3 和 / 或 C4 聚醚,聚醚酯或聚碳酸酯聚酯的平均羟基官能度为 1.0-2.0。

[0103] 优选的羟基官能聚酯醇是基于脂族、脂环族和 / 或芳族二羧酸与二醇的聚酯醇,以及基于内酯的聚酯醇。特别优选的聚酯醇选自下组:己二酸、间苯二甲酸和邻苯二甲酸酐与己二醇、丁二醇、二甘醇、单乙二醇或新戊二醇或上述二醇的混合物的反应产物,其分子量为 500-4000,优选为 800-2500。

[0104] 优选的羟基官能聚醚醇选自下组:通过环醚聚合得到的反应产物,或通过环氧烷与起始分子反应得到的产物。特别优选的是平均分子量为 500-4000 克 / 摩尔的聚乙二醇

和 / 或聚丙二醇, 以及平均分子量为 500-4000 克 / 摩尔、优选为 800-3000 克 / 摩尔的聚四氢呋喃。

[0105] 优选的羟基官能聚碳酸酯是通过二醇或其它内酯改性的二醇或选自双酚 A 的双酚反应得到的羟基封端的聚碳酸酯, 通过光气或碳酸二酯如碳酸二苯酯或碳酸二甲酯得到的聚碳酸酯, 平均分子量为 500-4000 克 / 摩尔的 1,6- 己二醇的聚合碳酸酯, 1,6- 己二醇与 ϵ - 己内酯以 1 到 0.1 的摩尔比反应的产物碳酸酯。特别优选的是平均分子量为 800-3000 克 / 摩尔的基于 1,6- 己二醇的上述聚碳酸酯二醇, 和 / 或 1,6- 己二醇与 ϵ - 己内酯以 1 到 0.33 的摩尔比反应的产物碳酸酯。

[0106] 优选使用羟基官能聚酰胺醇作为组分 (D)。

[0107] 特别优选作为组分 (D) 的是羟基官能聚酯。

[0108] 组分 (F) 是选自下组的多异氰酸酯: 芳族、芳脂族、脂族或脂环族多异氰酸酯或这类多异氰酸酯 (F) 的混合物。优选的多异氰酸酯选自下组: 1,3- 环己烷二异氰酸酯、1- 甲基 -2,4- 二异氰酸根合环己烷、1- 甲基 -2,6- 二异氰酸根合环己烷、1,4- 丁二异氰酸酯、4,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4- 甲苯二异氰酸酯、2,6- 甲苯二异氰酸酯、 $\alpha, \alpha, \alpha, ' \alpha, ' -$ 四甲基 - 间亚二甲苯基二异氰酸酯、 $\alpha, \alpha, \alpha, ' \alpha, ' -$ 四甲基 - 对亚二甲苯基二异氰酸酯、1,6- 己二异氰酸酯、1- 异氰酸根合 -3,3,5- 三甲基 -5- 异氰酸甲酯基环己烷 (异佛尔酮二异氰酸酯或 IPDI)、4- 异氰酸甲酯基 -1,8- 辛二异氰酸酯 (壬烷三异氰酸酯)、4,4'- 二环己基甲烷二异氰酸酯和它们的混合物, 如果合适, 还可以选自其它异氰酸酯和 / 或更高官能度的同系物和 / 或具有氨基甲酸酯基、缩二脲基、碳二亚胺基、异氰脲酸酯基、脲基甲酸酯基、亚氨基噁二嗪二酮基 (iminooxadiazinedione) 和 / 或脲二酮 (uretdione) 基的低聚物。

[0109] 多异氰酸酯组分 (F) 优选含有至少 60 重量% 的官能度至少为 2 的脂环族和 / 或脂族异氰酸酯。

[0110] 特别优选的是多异氰酸酯组分 (F) 包括 1- 异氰酸根合 -3,3,5- 三甲基 -5- 异氰酸甲酯基环己烷 (异佛尔酮二异氰酸酯或 IPDI)、1- 甲基 -2,4/(2,6)- 二异氰酸根合环己烷、4,4'- 二环己基甲烷二异氰酸酯和 / 或 1,6- 己二异氰酸酯和 / 或更高官能度的同系物和 / 或具有氨基甲酸酯基、缩二脲基、碳二亚胺基、异氰脲酸酯基、脲基甲酸酯基、亚氨基噁二嗪二酮基和 / 或脲二酮基的低聚物。

[0111] 以聚氨酯分散体中使用的全部多异氰酸酯为基准计, 脂环族多异氰酸酯如 1- 异氰酸根合 -3,3,5- 三甲基 -5- 异氰酸甲酯基环己烷 (异佛尔酮二异氰酸酯或 IPDI)、1- 甲基 -2,4/(2,6)- 二异氰酸根合环己烷和 / 或 4,4'- 二环己基甲烷二异氰酸酯所占的比例优选为 50-100 重量%, 更优选为 70-100 重量%。

[0112] 被排除用于制备聚氨酯 (I) 的是含羟基的环氧 (甲基) 丙烯酸酯, 例如二缩水甘油醚与 α, β - 烯键式不饱和单羧酸和 / 或二羧酸及其酸酐的反应产物, 所述羧酸或酸酐的例子是丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸、马来酸酐、巴豆酸、衣康酸等, 如 EP-0942022 A 中所描述的。尤其要排除的是二缩水甘油醚与丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸的反应产物。

[0113] 合适的低聚 (甲基) 丙烯酸酯 (II) 是双键密度大于 2.0 摩尔双键 / 千克固体、优选大于 3.0 摩尔双键 / 千克固体的组分 (A1) 的化合物。特别优选的是双键密度大于 5.0 摩尔双键 / 千克固体的低聚 (甲基) 丙烯酸酯 (II)。

[0114] 低聚甲基丙烯酸酯 (II) 的 OH 值优选为 5-150 毫克 KOH/ 克固体, 更优选为 15-100 毫克 KOH/ 克固体, 更特别优选为 15-60 毫克 KOH/ 克固体。

[0115] 组分 (II) 优选自下组: 四醇和六醇的 (甲基) 丙烯酸酯, 例如季戊四醇、二 (三羟甲基) 丙烷、二季戊四醇、山梨糖醇, 乙氧基化、丙氧基化或烷氧基化的季戊四醇、二 (三羟甲基) 丙烷、二季戊四醇、山梨糖醇的 (甲基) 丙烯酸酯, 和 / 或在上述这些醇化合物的 (甲基) 丙烯酸酯化中得到的工业级混合物。低聚 (甲基) 丙烯酸酯 (II) 还可以以混合物形式使用。

[0116] 为了提高摩尔质量, 单胺和二胺和 / 或单官能或二官能氨基醇用作组分 (E)。优选的二胺是对异氰酸酯基比水活性更高的二胺, 因为聚酯氨酯 (甲基) 丙烯酸酯的增链反应任选地在水性介质中进行。特别优选的是选自下组的二胺: 乙二胺, 1,6- 己二胺, 异佛尔酮二胺, 1,3-、1,4- 苯二胺, 4,4'- 二苯基甲烷二胺, 氨基官能聚环氧乙烷, 氨基官能聚环氧丙烷 (商品名为 Jeffamin[®], D 系列 [比利时泽塔的欧洲亨斯曼公司 (Huntsman Corp. Europe, Zaventem, Belgium)]) 和胍。特别优选的是乙二胺。

[0117] 优选的单胺选自下组: 丁胺、乙胺和 Jeffamin[®] M 系列的胺 (比利时泽塔的欧洲亨斯曼公司)、氨基官能聚环氧乙烷、氨基官能聚环氧丙烷和 / 或氨基醇。

[0118] 为了制备本发明的分散体, 可以使用现有技术中已知的所有方法, 例如乳化 / 剪切力法、丙酮法、预聚物混合法、熔融乳化法、酮亚胺法和固体 / 自发分散法或它们的衍生方法。这些方法的汇编参见 Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, 第 4 版, 第 E20 卷 / 第 2 部分, 第 1682 页, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987。优选的是熔融乳化法和丙酮法。特别优选的是丙酮法。

[0119] 为了依据步骤 i) 制备反应产物, 将组分 (A)、(B)、(C) 和 (D) 加入反应器中, 如果合适, 用丙酮稀释。为了加快与异氰酸酯的加成反应, 加入选自三乙胺、1,4- 二氮杂二环-[2,2,2] 辛烷、二辛酸锡或二月桂酸二丁基锡的异氰酸酯加成反应催化剂, 加热混合物以使反应开始。通常, 该步骤要求 30-60°C 的温度。然后, 滴加一种或多种多异氰酸酯 (F)。也可以以相反的方式进行, 将多异氰酸酯 (F) 作为初始进料引入, 然后加入异氰酸酯-活性组分 (A)、(B)、(C) 和 (D)。

[0120] 为了监控反应, 通过滴定、红外光谱或近红外光谱以规律的间隔定期检测 NCO 含量。

[0121] (A)、(B)、(C) 和 (D) 中的异氰酸酯-活性基团与 (F) 中的异氰酸酯基团的摩尔比为 1 : 0,8-1 : 2,5, 优选为 1 : 1,2-1 : 1,5。

[0122] 在依据本发明方法的步骤 i) 由组分 (A)、(B)、(C)、(D) 和 (F) 制备产物之后, 可以进行化合物 (B) 的离子分散中心的盐形成反应, 如果该反应在起始分子中还没有进行的话。如果组分 (B) 含酸性基团, 则优选使用选自下组的碱: 三乙胺、乙基二异丙基胺、二甲基环己胺、二甲基乙醇胺、氨、N- 甲基吗啉、LiOH、NaOH 和 / 或 KOH。如果组分 (B) 含碱性基团, 则优选使用选自下组的酸: 乳酸、乙酸、磷酸、盐酸和 / 或硫酸。如果仅仅只有含醚基的化合物用作组分 (B), 则中和步骤省略。

[0123] 在步骤 i) 后, 加入低聚 (甲基) 丙烯酸酯 (II) 或低聚 (甲基) 丙烯酸酯 (II) 的混合物。在这些化合物溶解后, 尽快进行最后一步反应步骤, 在该反应步骤, 在水性介质中, 摩尔质量增加, 形成本发明涂料体系所必需的聚酯 (甲基) 丙烯酸氨酯分散体: 在剧烈搅拌

下,将依据步骤 i) 由组分 (A)、(B)、(C)、(D) 和 (F) 合成的聚氨酯和在丙酮溶液中的一种或多种低聚(甲基)丙烯酸酯(II)加入含一种或多种胺(E)的分散水中;或者,相反地,在搅拌下将分散水/胺混合物加入聚氨酯-低聚(甲基)丙烯酸酯-丙酮溶液中。而且,形成本发明涂料体系中存在的分散体。胺(E)的用量取决于仍然存在的未反应的异氰酸酯基。残余的游离异氰酸酯基与胺(E)的反应可以进行到 35% -150% 的程度。当胺(E)的用量不足时,残余的游离异氰酸酯基与水反应而慢慢消耗。当使用过量的胺(E)时,仍然存在未反应的异氰酸酯基,得到胺官能聚氨酯。优选 80% -110%、更优选 90% -100% 的残余游离异氰酸酯基与胺(E)反应。

[0124] 优选在步骤 i) 结束时通过冷却反应混合物而减慢组分 (A)-(D) 与 (F) 的反应,然后在搅拌下、在降低的温度即优选 30-40°C 下加入组分 (II) (步骤 ii)。

[0125] 如果步骤 i) 结束时 NCO 含量与理论可以获得的 NCO 含量之间的差值在 +2.0 重量%至 -1.0 重量%、优选 0 重量%至 -0.7 重量%、更优选 -0.1 重量%至 -0.5 重量%,则依据本发明方法得到的涂料体系是较佳的。负差值在这里表示步骤 i) 结束时的 NCO 含量低于理论 NCO 含量。

[0126] 在另一种方式中,在加入低聚(甲基)丙烯酸酯(II)之前或之后,可以通过胺(E)增加分子质量,而体系仍然保持在丙酮溶液中。

[0127] 如果需要,在存在有机溶剂的情况下,可以通过蒸馏除去有机溶剂。则分散体的固体含量为 20-60 重量%,更优选为 30-58 重量%。

[0128] 分散步骤和蒸馏步骤也可以平行进行,即同时进行。

[0129] 如果在分散步骤前不久加入低聚(甲基)丙烯酸酯(II),则组分(II)与由组分(A)、(B)、(C)、(D)和(F)合成的聚氨酯共分散。含羟基的低聚(甲基)丙烯酸酯(II)被引入聚氨酯框架中是不利的,通过在分散步骤之前不久加入低聚(甲基)丙烯酸酯可以防止这种情况。

[0130] 在水蒸发后,本发明的分散体产生透明膜。然后进行辐射诱导和/或自由基诱导交联,结果使得膜固化形成特别高价值的耐刮擦性和耐化学性膜涂层。

[0131] 适用于辐射诱导聚合的辐射源是电磁辐射,其发出的能量(如果合适可以加入合适的光引发剂)足以使(甲基)丙烯酸酯双键发生自由基聚合。

[0132] 辐射诱导聚合优选通过波长小于 400 纳米的辐射进行,例如紫外辐射、电子辐射、X 射线辐射或 γ 辐射。特别优选的是紫外辐射,其中在光引发剂存在下通过紫外辐射引发固化。关于光引发剂,原则上分为两类:单分子型(I型)和双分子型(II型)。合适的 I 型体系是选自下组的芳族酮化合物:二苯甲酮与叔胺的组合,烷基二苯甲酮,4,4'-二(二甲基氨基)二苯甲酮(米蚩(Michler)酮),蒽酮和卤代二苯甲酮,或所述类型的混合物。其它合适的是以下列举的 II 型引发剂:苯偶姻及其衍生物、苄基缩酮(benzyl ketal)、酰基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、二酰基氧化膦、苄基乙醛酸酯、樟脑醌、 α -氨基烷基苯酮(phenone)、 α , α -二烷氧基乙酰苯和 α -羟基烷基苯酮。优选的光引发剂是容易引入水性涂料中的光引发剂。这类产品的例子是 Irgacure® 500(二苯甲酮和(1-羟基环己基)苯基酮的混合物,德国蓝姆思布的汽巴公司(Ciba, Lamperttheim, DE))、Irgacure® 819 DW(苄基二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(德国蓝姆思布的汽巴公司)、Esacure® KIPEM(低聚[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮],意

大利阿德兹的兰姆特公司 (Lamberti, Aldizzate, Italy))。也可以使用这些化合物的混合物。

[0133] 为了引入光引发剂,可以使用选自丙酮和异丙醇的极性溶剂。

[0134] 如果合适,紫外固化优选在 30-70°C 的温度下进行,这是因为较高的温度往往提高(甲基)丙烯酸酯基的反应程度。这样可以得到更好的耐受性。但是,在紫外固化的情况中,必须考虑基材部件可能的温度敏感性,因此必须由本领域技术人员通过简单的初步试验确定特定涂料/基材组合最佳的固化条件。

[0135] 如果需要,固化在惰性气氛下进行,即排除氧气,以防止氧抑制自由基交联。

[0136] 在通过热自由基方式固化时,适合使用水溶性过氧化物或水不溶性引发剂的水性乳液。这些自由基引发剂可以已知的方式与加速剂组合使用。

[0137] 可通过常规技术将本发明的涂料体系施加到很多类型的基材上,优选通过喷涂、辊涂、流涂、印刷、刮涂、浇注、展涂和浸涂进行。

[0138] 本发明的涂料体系原则上可以涂敷或涂布所有基材。优选的基材选自下组:矿物基材、木材、木质材料、家具、木块地面、门、窗框、金属制品、塑料、纸、纸板、软木、矿物基材、织物或皮革。在这些情况中,它们适合作为底涂层和/或外涂层。另外,本发明的涂料体系还可以用于或用作粘合剂,例如用于接触粘合剂、热活化粘合剂或层压粘合剂。

[0139] 本发明的涂料体系可以单独使用,也可以与其它分散体一起作为粘合剂混合物使用。这些其它分散体可以是同样含有不饱和基团的分散体,选自含有可聚合基团的基于聚酯、聚氨酯、聚环氧(甲基)丙烯酸酯、聚醚、聚酰胺、聚硅氧烷、聚碳酸酯、环氧丙烯酸酯、加成聚合物、聚酯丙烯酸酯、聚氨酯聚丙烯酸酯和/或聚丙烯酸酯的不饱和分散体。

[0140] 在本发明的涂料体系中也可以存在这类分散体:基于聚酯、聚氨酯、聚醚、聚酰胺、聚乙烯醚、聚乙烯醚、聚硅氧烷、聚碳酸酯、加成聚合物和/或聚丙烯酸酯,含有烷氧基硅烷基、羟基或异氰酸酯基之类的官能团,如果合适,这些官能团以封端形式存在。以此方式,可以产生能通过两种不同的机理固化的双固化体系。

[0141] 同样对于双固化体系,也可以向本发明涂料体系中加入所谓的交联剂。较佳地,这些合适的交联剂包括未封端的和/或封端的多异氰酸酯、聚氮丙啶、聚碳二亚胺和三聚氰胺树脂。对于水性涂料特别优选的是未封端的和/或封端的亲水化(hydrophilicized)的多异氰酸酯。相对于涂料的固体含量,优选加入 ≤ 20 重量%、更优选 ≤ 10 重量%的固体交联剂。

[0142] 本发明的涂料体系还可以包含基于聚酯、聚氨酯、聚醚、聚酰胺、聚硅氧烷、聚乙烯醚、聚丁二烯、聚异戊二烯、氯化橡胶、聚碳酸酯、聚乙烯醚、聚氯乙烯、加成聚合物、聚丙烯酸酯、聚氨酯-聚丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、醇酸树脂、聚碳酸酯、聚环氧化物、环氧(甲基)丙烯酸酯的不含任何官能团的分散体。以此方式,可以降低交联密度,从而影响——例如加快——物理干燥,或者产生弹性或其它粘合改进作用。

[0143] 包含本发明涂料体系的涂料还可以包含基于三聚氰胺或脲的氨基交联剂树脂,和/或具有游离或封端的多异氰酸酯基的多异氰酸酯,该多异氰酸酯基由 1,6-基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和/或甲苯二异氰酸酯形成的任选地含亲水化基团的多异氰酸酯,其具有加成到本发明涂料体系的该组分上的氨基甲酸酯、脲二酮、亚氨基噁二嗪二酮、异氰脲酸酯、缩二脲和/或脲基甲酸酯结构。交联剂还可以是碳二亚胺或聚氮丙啶。

[0144] 本发明的涂料体系可以与常规漆技术粘合剂、助剂和添加剂混合和 / 或组合,所述助剂和添加剂选自颜料、染料或削光剂。它们是流动控制添加剂和润湿添加剂、滑爽添加剂、颜料 (包括金属效应颜料)、填料、纳米颗粒、光稳定颗粒、抗泛黄添加剂、增稠剂和降低表面张力的添加剂。

[0145] 在以整个配剂为基准计颜料含量 ≥ 10 重量%的情况下,本发明的涂料体系特别适用于木材和塑料制品。如果颜料含量高,会导致涂料体系中的可辐射固化基团在辐射固化过程中不完全反应,所得涂层具有抗粘连性。

[0146] 本发明的涂料体系同样特别适用于涂敷在密切接触外界的日常用品的木材和塑料上,例如移动电话外壳,在该情况中重要的因素是低刮擦性和对化学物品如防晒霜之类的耐受性。

[0147] 本发明的涂料体系同样特别适用于箔用品,在该情况中,在物理干燥和辐射固化之间涂敷箔会发生变形。

实施例

[0148] 采用以下体系进行凝胶渗透色谱测量:

[0149]

泵	惠普 (Hewlett Packard) 1100 系列 II
注射器	惠普 1100 系列 II
柱加热炉	VDS-Optilab Jetstream 2Plus
检测器	折射率检测器,惠普 1100 系列 II

[0150] 条件:

[0151]

柱	1. PSS HEMA 40 ;50×7.8 毫米 2. PSS HEMA 1000 ;300×7.8 毫米 3. PSS HEMA 300 ;300×7.8 毫米 4. PSS HEMA 40 ;300×7.8 毫米 5. PSS HEMA 40 ;300×7.8 毫米
流动相	N, N- 二甲基乙酰胺
流量	0.6 毫升 / 分钟
压力	100 巴
温度	30°C
注射体积	100 微升
样品浓度	13.4 克 / 升

分子量标准	PSS 聚合物 - 标准 - 服务有限公司 (Polymer-Standard-Service GmbH), 美国 茨, 德国
MP[克 / 摩尔]	162 ; 374 ; 1620 ; 9130 ; 18100 ; 32500 ; 67 500 ; 128000 ; 246000 ; 659 000 ; 1000000

[0152] 在各情况中, 依据 DIN 53185 通过滴定测定法监控 NCO 含量。

[0153] 在所有非挥发性组分蒸发除去后, 依据 DIN 53216 通过重量测定检测固体含量。

[0154] 通过激光关联能谱法 (laser correlation spectroscopy) 测量平均粒度。

[0155] 依据 DIN 53157 测量摆测硬度 (pendulum hardness)。

[0156] 1) 制备本发明的用作抗粘连性涂料粘合剂的紫外可固化水性聚氨酯分散体

[0157] 将 339.9 份作为组分 (A) 的聚酯丙烯酸酯 Laromer® PE 44F (OH 值 80 毫克 /KOH/克固体, 德国路德维希港的巴斯夫公司 (BASF AG, Ludwigshafen, DE)), 30.3 份作为组分 (B) 的二羟甲基丙酸、10.7 份作为组分 (C) 的三羟甲基丙烷、199.7 份作为组分 (F) 的 4, 4' - 二环己基甲烷二异氰酸酯和 0.6 份二月桂酸二丁基锡溶解在 185 份丙酮中, 在 60°C 搅拌下反应至 NCO 含量为 1.90 重量% (理论: 1.72 重量%)。将所得的预聚物溶液与作为组分 (II) 的 143.7 份五丙烯酸二季戊四醇酯 Photomer® 4399 (德国考尼斯公司 (Cognis AG, Düsseldorf, DE)) 混合, 并且组分 (II) 是搅拌加入的。然后边搅拌边加入 21.0 份三乙胺进行中和。在搅拌下, 将该澄清溶液加入 1080 份水中。然后, 在搅拌下, 将 10.2 份作为组分 (E) 的乙二胺和 24.0 份水的混合物加入分散体中。然后, 通过在低真空下蒸馏除去分散体中的丙酮。这样得到固体含量为 40.1 重量%、平均粒度为 69 纳米、pH 为 8.5 的本发明可紫外固化的水性聚氨酯分散体 1)。凝胶渗透色谱显示重均分子量 M_w 为 7.52×10^5 克 / 摩尔。

[0158] 2) 制备三官能聚酯:

[0159] 在搅拌下, 将 244.6 份三羟甲基丙烷、638.1 份四氢邻苯二甲酸和 442.9 份新戊二醇一起在 220°C 加热。保持该温度, 直到酸值小于 3.0 毫克 KOH/克固体。这样得到官能度为 3.0、羟值为 250 毫克 KOH/克固体的聚酯。

[0160] 3) 制备本发明的用作抗粘连性涂料粘合剂的紫外可固化水性聚氨酯分散体

[0161] 将 339.9 份作为组分 (A) 的聚酯丙烯酸酯 Laromer® PE 44F (OH 值 80 毫克 /KOH/克固体, 德国路德维希港的巴斯夫公司), 40.0 份作为组分 (B) 的二羟甲基丙酸、42.2 份作为组分 (C) 的实施例 2) 的三官能聚酯、199.7 份作为组分 (F) 的 4, 4' - 二环己基甲烷二异氰酸酯和 0.6 份二月桂酸二丁基锡溶解在 195 份丙酮中, 在 60°C 搅拌下反应至 NCO 含量为 1.44 重量% (理论: 1.62 重量%)。将所得的预聚物溶液与作为组分 (II) 的 115.0 份乙氧基化的四丙烯酸季戊四醇酯 Miramer® 4004 (瑞士苏黎世的瑞尼公司 (Rahn AG, Zurich, CH)) 混合, 并且组分 (II) 是搅拌加入的。然后边搅拌边加入 23.6 份三乙胺进行中和。在搅拌下, 将该澄清溶液加入 1085 份水中。然后, 在搅拌下, 将 8.0 份作为组分 (E) 的乙二胺和 24.0 份水的混合物加入分散体中。然后, 通过在低真空下蒸馏除去分散体中的丙酮。这样得到固体含量为 38.3 重量%、平均粒度为 34 纳米、pH 为 8.7 的本发明可紫外固化的水

性聚氨酯分散体 3)。凝胶渗透色谱显示重均分子量 M_w 为 6.04×10^5 克 / 摩尔。

[0162] 4) 制备本发明的用作抗粘连性涂料粘合剂的紫外可固化水性聚氨酯分散体

[0163] 将 425.6 份作为组分 (A) 的聚酯丙烯酸酯 Laromer® PE 44 F(OH 值 80 毫克 / KOH / 克固体, 德国路德维希港的巴斯夫公司), 34.0 份作为组分 (B) 的二羟甲基丙酸、3.1 份作为组分 (C) 的二亚乙基三胺、4.8 份作为组分 (D) 的新戊二醇、199.7 份作为组分 (F) 的 4, 4' - 二环己基甲烷二异氰酸酯和 0.6 份二月桂酸二丁基锡溶解在 210 份丙酮中, 在 60°C 搅拌下反应至 NCO 含量为 0.92 重量% (理论: 1.07 重量%)。将所得的预聚物溶液与作为组分 (II) 的 118.5 份乙氧基化的四丙烯酸季戊四醇酯 Miramer® 4004 (瑞士苏黎世的瑞尼公司) 混合, 并且组分 (II) 是搅拌加入的。然后边搅拌边加入 23.6 份三乙胺进行中和。在搅拌下, 将该澄清溶液加入 1155 份水中。然后, 在搅拌下, 将 5.3 份作为组分 (E) 的乙二胺和 24.0 份水的混合物加入分散体中。然后, 通过在低真空下蒸馏除去分散体中的丙酮。这样得到固体含量为 43.8 重量%、平均粒度为 55 纳米、pH 为 8.6 的本发明可紫外固化的水性聚氨酯分散体 4)。凝胶渗透色谱显示重均分子量 M_w 为 7.51×10^5 克 / 摩尔。

[0164] 5) 制备本发明的用作抗粘连性涂料粘合剂的紫外可固化水性聚氨酯分散体

[0165] 将 339.9 份作为组分 (A) 的聚酯丙烯酸酯 Laromer® PE 44 F(OH 值 80 毫克 / KOH / 克固体, 德国路德维希港的巴斯夫公司), 34.0 份作为组分 (B) 的二羟甲基丙酸、8.2 份作为组分 (C) 的三羟甲基丙烷、199.7 份作为组分 (F) 的 4, 4' - 二环己基甲烷二异氰酸酯和 0.6 份二月桂酸二丁基锡溶解在 180 份丙酮中, 在 60°C 搅拌下反应至 NCO 含量为 1.80 重量% (理论: 1.72 重量%)。然后边搅拌边加入 23.6 份三乙胺进行中和。在搅拌下, 将该澄清溶液加入 970 份水中。然后, 在搅拌下, 将 8.0 份作为组分 (E) 的乙二胺和 24.0 份水的混合物加入分散体中。然后, 通过在低真空下蒸馏除去分散体中的丙酮。这样得到固体含量为 40.2 重量%、平均粒度为 31 纳米、pH 为 8.4 的本发明可紫外固化的水性聚氨酯分散体 5)。凝胶渗透色谱显示重均分子量 M_w 为 3.54×10^5 克 / 摩尔。

[0166] 6) 按照 EP-B 872 502 的实施例 1 制备聚酯丙烯酸酯 A1)

[0167] 在搅拌和回流沸腾的状态下, 224.9 份 1,6- 己二醇、96.6 份三羟甲基丙烷、146.0 份己二酸、144.3 份丙烯酸、3.1 份对甲苯磺酸、1.7 份氢醌单甲醚、0.6 份 2,6- 二叔丁基甲酚和 250 正庚烷在 96°C 反应 10 小时, 分离水。然后, 通过蒸馏除去溶剂。OH 值为 165 毫克 KOH / 克, 酸值为 1.0 毫克 KOH / 克, 在 23°C 依据 DIN 53018 测量的动态粘度为 520 mPas。

[0168] 7) 按照 EP-B 872 502 的实施例 1 制备加合物 f1)

[0169] 向配置了搅拌器、温度计、滴液漏斗、回流冷凝管和可控加热系统的反应容器中加入 55.0 份丙烯酸 2- 羟乙酯和 0.06 份氧化二丁基锡。在空气密集 (intensively) 通过反应混合物的同时, 将反应混合物加热到 110°C, 在 1 小时内通过滴液漏斗计量加入 45.94 份 ϵ - 己内酯。将该混合物边搅拌边在 110°C 加热 3 小时以上, 直到依据 DIN EN ISO 2431 测量的在 23°C 的粘度为 66-70 秒 (sec)。

[0170] 8) 依据 EP-B 872 502 的实施例 1 制备可紫外固化的水性聚氨酯分散体

[0171] 在搅拌下, 在 55-70°C 的温度下于 3 小时内向 200 份聚酯丙烯酸酯 6)、68.4 份加合物 7)、36.0 份二羟甲基丙酸和 23.9 份三乙胺的混合物中滴加 214.0 份 1- 异氰酸根合 -3, 3,5- 三甲基 -5- 异氰酸甲酯基环己烷。在 75-80°C 进行的随后的反应中, NCO 含量下降到恒定值 2.2 重量%。然后, 在 38-42°C 的温度下, 在剧烈搅拌下将所得预聚物分散到 749.4

份水中。然后,在相同的温度下,在 15 分钟内向所得的分散体中滴加 9.6 份乙二胺和 14.3 份水的混合物,并混合。然后,继续搅拌,直到通过红外光谱在 2270 cm^{-1} 处不再检测到异氰酸酯为止。这样按照 EP-B 872 502 的实施例 1 获得固体含量为 40 重量%、平均粒度为 99 纳米、pH 为 7.6 的可紫外固化的水性聚氨酯分散体 8)。凝胶渗透色谱显示重均分子量 M_w 为 3.45×10^4 克 / 摩尔。

[0172] 9) 依据 EP-B 942 022 的实施例 5 制备可紫外固化的水性聚氨酯分散体将 41.3 份基于己二酸的聚酯丙烯酸酯 AgiSyn® 720 (OH 值为 116 毫克 /KOH/ 克固体,台湾台北 AGI 公司 (AGI Co., Taipei, Taiwan))、90.1 份聚环氧丙烯酸酯 AgiSyn® 1010 (OH 值为 240 毫克 /KOH/ 克固体,台湾台北 AGI 公司)、17.1 份二羟甲基丙酸、33.6 份 1,6- 己二异氰酸酯、44.4 份 1- 异氰酸根合 -3,3,5- 三甲基 -5- 异氰酸甲酯基环己烷和 0.24 份二月桂酸二丁基锡溶解在 131 份丙酮中,在 60°C 搅拌下反应至 NCO 含量为 1.60 重量% (理论 :1.25 重量%)。然后边搅拌边加入 12.7 份三乙胺进行中和。在搅拌下,将该澄清溶液加入 500 份水中。然后,在搅拌下,将 3.6 份乙二胺和 30.0 份水的混合物加入分散体中。然后,通过在低真空下蒸馏除去分散体中的丙酮。这样按照 EP-B 942 022 的实施例 5 获得固体含量为 32.8 重量%、平均粒度为 90 纳米、pH 为 8.4 的可紫外固化的水性聚氨酯分散体 9)。凝胶渗透色谱显示重均分子量 M_w 为 9.03×10^4 克 / 摩尔。

[0173] 10) 依据 EP-B 753 531 的实施例 2 制备可紫外固化的水性聚氨酯分散体将 150.2 份聚酯丙烯酸酯 Laromer® 8800 (OH 值为 70 毫克 /KOH/ 克固体,德国路德维希港的巴斯夫公司),15.0 份二羟甲基丙酸、24.0 份 1,6- 己二异氰酸酯、31.7 份 1- 异氰酸根合 -3,3,5- 三甲基 -5- 异氰酸甲酯基环己烷和 0.22 份二月桂酸二丁基锡溶解在 129 份丙酮中,在 60°C 搅拌下反应至 NCO 含量为 2.20 重量% (理论 :1.92 重量%)。然后边搅拌边加入 11.2 份三乙胺进行中和。在搅拌下,将该澄清溶液加入 515 份水中。然后,在搅拌下,将 3.6 份乙二胺和 30.0 份水的混合物加入分散体中。然后,通过在低真空下蒸馏除去分散体中的丙酮。这样按照 EP-B 735 531 的实施例 2 获得固体含量为 29.0 重量%、平均粒度为 180 纳米、pH 为 7.7 的可紫外固化的水性聚氨酯分散体 10)。凝胶渗透色谱显示重均分子量 M_w 为 8.40×10^4 克 / 摩尔。

[0174] 性能测试

[0175] 表 1 :制剂

[0176]

	透明清漆[1]、[2]和[3] [重量份数]
紫外分散体 (调节到 40% 固体)	98.0
润湿剂 BYK® 348 ¹	1.0
Irgacure® 500 ²	1.0
总和	100.0

[0177] 表 2 : 施涂和固化条件

[0178]

	清漆 [1]	清漆 [2]	清漆 [3]
基材	玻璃	Bayfol ³	Makrofol ⁴
通过刮涂 施涂	箱型刮刀 (Box-type doctor), 1×120 微米, 湿膜	丝型刮刀 (Wire doctor), 1×100 微米, 湿膜	丝型刮刀, 1×100 微米, 湿膜
脱气时间	10 分钟, 室温和 30 分钟, 50℃	10 分钟, 室温和 30 分钟, 50℃	10 分钟, 室温和 30 分钟, 50℃
固化	Hg ⁵	Hg ⁵	Hg ⁵

[0179] 来自德国韦瑟尔 BYK 公司 (BYK, Wesel, DE) 的聚醚改性的聚二甲基硅氧烷的溶液

[0180] ² 来自德国蓝姆思布的汽巴公司的 50 重量% 1-羟基环己基苯基酮和 50 重量% 二苯甲酮的混合物[0181] ³ 来自德国勒沃库森拜尔材料科学有限公司的由聚碳酸酯混合物和 ABS 组成的工业级膜[0182] ⁴ 来自德国勒沃库森拜尔材料科学有限公司的由聚碳酸酯组成的工业级膜[0183] ⁵ 紫外体系, 来自克弗乐 (Cefla), I (约 80 瓦 / 厘米, 约 1000 毫焦 / 厘米²)

[0184] 在紫外固化后, 将经过涂布的基材在室温下储存 16 小时, 然后进行测试。

[0185] 表 3a : 性能测试数据

[0186]

性能测试	实施例			
	1	3	4	5
在玻璃上透明清漆[1]紫外固化之前的摆测硬度	25 秒	24 秒	46 秒	28 秒
在玻璃上透明清漆[1]紫外固化之后的摆测硬度	147 秒	164 秒	176 秒	171 秒
在 Bayfol 上透明清漆[2]紫外固化之前的耐水性 ⁶	好	好	好	好
在 Bayfol 上透明清漆[2]紫外固化之后的耐水性 ⁷	100%	100%	100%	100%
在 Makrofol 上透明清漆[3]紫外固化之后的耐水性 ⁷	100%	100%	100%	100%
在 Bayfol 上透明清漆[2]紫外固化之后的耐乙醇性, 98% 强度 ⁷	100%	100%	100%	100%
在 Makrofol 上透明清漆[3]紫外固化之后的耐乙醇性, 98% 强度 ⁷	100%	100%	100%	100%

[0187] 表 3b :性能测试数据

	性能测试	实施例		
		8	9	10
[0188]	在玻璃上透明清漆[1]紫外固化之前的摆测硬度	粘住	65 秒	15 秒
	在玻璃上透明清漆[1]紫外固化之后的摆测硬度	80 秒	195 秒	176 秒
	在 Bayfol 上透明清漆[2]紫外固化之前的耐水性 ⁶	牛奶状, 柔软	严重溶胀	白色, 柔软
	在 Bayfol 上透明清漆[2]紫外固化之后的耐水性 ⁷	100%	100%	100%
	在 Makrofol 上透明清漆[3]紫外固化之后的耐水性 ⁷	100%	100%	80%
	在 Bayfol 上透明清漆[2]紫外固化之后的耐乙醇性, 98% 强度 ⁷	60%	80%	80%
	在 Makrofol 上透明清漆[3]紫外固化之后的耐乙醇性, 98% 强度 ⁷	60%	80%	80%

[0189] ⁶ 在暴露 5 分钟后通过目测评价耐受性质。“好”表示膜与先前相比没有光学变化。

[0190] ⁷ 在暴露 16 小时后通过目测评价耐受性质。

[0191] 100% : 无可见损害, 并且膜没有软化

[0192] 80% : 轻微的可见光学变化, 膜没有软化

[0193] 60% : 无可见损害, 但是膜软化

[0194] 40% : 轻微的可见损害, 而且膜软化

[0195] 20% : 明显的可见损害, 而且膜软化

[0196] 0% : 表面被破坏

[0197] 本发明实施例 1-4 显示在干燥之后、紫外辐射固化之前具有耐水性的不粘表面。对比例 8-10 在紫外固化之前不具有耐水性, 甚至像实施例 9 中的情况, 在具有极高摆测硬度时也是如此。

[0198] 虽然在前文中为了说明起见对本发明进行了详细的描述, 但应理解, 这些详细描述仅仅是为了说明, 在不偏离本发明的精神和范围的情况下本领域技术人员可对其进行修改, 本发明仅由权利要求书限定。