



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101048477 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 07

(21) 申请号 200580036769. 8

C08G 18/28 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 10. 26

C08G 18/36 (2006. 01)

C08G 18/42 (2006. 01)

(30) 优先权数据

60/622, 254 2004. 10. 26 US

(56) 对比文件

US 4983662 , 说明书第 2 栏第 5-49 行, 第 9 栏第 15-65 行, 实施例 1, 6.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2007. 04. 26

US 6166150 A, 2000. 12. 26, 说明书第 2 栏第 11-65 行, 实施例 1-3.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2005/038983 2005. 10. 26

JP 特开平 7-166130 A, 1995. 06. 27, 权利要求书、实施例.

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/047746 EN 2006. 05. 04

审查员 尹巍巍

(73) 专利权人 路博润高级材料公司

地址 美国俄亥俄

(72) 发明人 A·D·帕耶尔斯基

(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 王健

(51) Int. Cl.

C09D 175/14 (2006. 01)

C08G 18/08 (2006. 01)

C08G 18/12 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 25 页

(54) 发明名称

油改性的氨基甲酸酯聚合物的水性分散体

(57) 摘要

公开一种组合物, 包括具有侧挂可自氧化官能团的聚氨酯聚合物的可自交联水分散体, 所述组合物可通过使 (a) 有机多异氰酸酯; (b) 包含侧挂脂肪酸不饱和基的异氰酸酯反应性化合物; (c) 包含可中和侧挂羧基的异氰酸酯反应性聚合多元醇; 和 (d) 包含至少两个可聚合烯属不饱和双键的活性稀释剂反应得到。得到的聚氨酯分散体适合应用于自固化涂料组合物。

CN 101048477 B

1. 水可分散的可自交联异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物组分,由包括以下组分的混合物反应得到:

- a) 有机多异氰酸酯组分;
- b) 具有烯性不饱和度的异氰酸酯反应性油改性的多元醇组分;
- c) 含有侧挂阴离子官能团的异氰酸酯反应性聚合多元醇组分;和
- d) 含有至少两个烯属不饱和双键的活性稀释剂组分。

2. 权利要求 1 的聚氨酯预聚物组分,其中所述混合物包括异氰酸酯反应性组分,选自 e) 可交联羰基官能组分;f) 式 $(HO)_x-Q-(COOH)_y$ 的阴离子官能的醇组分及其盐,其中 Q 为 1 到 12 个碳原子的直链或支化烷基,x 和 y 为 1 到 3;g) 含有聚环氧烷侧链的多元醇,其中至少 60% 为亚乙氧基团;及其混合物。

3. 权利要求 2 的聚氨酯预聚物组分,其中所述混合物包括选自聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、低分子量二元醇及其混合物的多元醇组分,所述低分子量二元醇为选自乙二醇、1,2-和 1,3-丙二醇、1,2-、1,3-、1,4-和 2,3-丁二醇、己二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、双酚-A、环己二醇、环己二甲醇(1,4-二-羟基甲基环己烷)、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、二乙二醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、二聚体二醇、羟基化双酚、聚醚二醇、卤代二醇中的至少一种。

4. 权利要求 2 的聚氨酯预聚物组分,其中所述混合物包括选自聚酯酰胺、聚酰胺及其混合物的组分。

5. 权利要求 1 或 2 的聚氨酯预聚物组分,其中组分 a) 选自含 2 个或更多个异氰酸酯基的脂肪族、脂环族、芳脂族、芳香族多异氰酸酯及其混合物。

6. 权利要求 5 的聚氨酯预聚物组分,其中组分 a) 选自六亚甲基-1,6-二异氰酸酯、1,12-十二烷二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯、2-甲基-1,5-五亚甲基二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,3-双-(异氰酸甲酯)环己烷、间四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、对四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、1,4-亚二甲苯基二异氰酸酯、1,3-亚二甲苯基二异氰酸酯、甲烷-双-(4-苯基异氰酸酯)、甲苯二异氰酸酯、萘二异氰酸酯及其混合物。

7. 权利要求 1 或 2 的聚氨酯预聚物组分,其中通过使多元醇或环氧基封端的树脂与化合物反应得到组分 b),所述化合物选自干性油及其混合物、脂肪酸及其混合物。

8. 权利要求 7 的聚氨酯预聚物组分,其中所述与选自干性油及其混合物、脂肪酸及其混合物的化合物反应以得到所述组分 b) 的多元醇每分子含有平均至少 3 个羟基的醇官能度,所述干性油选自亚麻籽油、罂粟籽油、桐油、脱水蓖麻油、红花油、葵花油、大豆油、奥气油、苏子油、核桃油、妥尔油、沙丁鱼油和鲱鱼油,所述脂肪酸选自亚油酸、亚麻酸、油酸、油酸和硬脂酸的混合物、桐酸、里卡利酸、花生四烯酸、蓖麻油酸、蓖麻酸和棕榈油酸及其位置异构体。

9. 权利要求 1 或 2 的聚氨酯预聚物组分,其中组分 c) 含有选自磺酸及其盐、羧酸及其盐、膦酸及其盐;以及它们的混合物的侧链阴离子官能团。

10. 权利要求 9 的聚氨酯预聚物组分,其中组分 c) 含有侧链羧基并且是以下的反应产物:

- i) 选自聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚酯多元醇、聚丙烯酸多元醇和

多烯性多元醇的多元醇 ;和

ii) 二酸酐。

11. 权利要求 9 的聚氨酯预聚物组分,其中所述聚合多元醇含有侧链羧基并且是以下的酯化反应产物:

i) 选自多羧酸、多元醇及其混合物的第一组分 ;和

ii) 具有至少两个选自羧酸、羟基、伯胺、仲胺和硫醇基的未受阻官能团和至少一个受阻羧基的第二组分,

条件是 :所述酯化反应在所述第一组分和第二组分之间发生。

12. 权利要求 9 的聚氨酯预聚物组分,其中所述聚合多元醇含有侧挂羧基并且是以下的反应产物:

i) 至少一种具有选自端伯羟基、端仲羟基、端叔羟基及其混合物的羟基的多元醇 ;和

ii) 选自芳香族酸酐、非芳香族酸酐及其混合物的酸酐。

13. 权利要求 1 或 2 的聚氨酯预聚物组分,其中组分 d) 选自 (甲基) 丙烯酸与脂肪族、芳香族和聚醚多元醇的酯 ; (甲基) 丙烯酸与烯属不饱和醇的酯 ;多官能烯丙基醚 ;季戊四醇三烯丙基醚与含有 2 到 22 个碳原子的饱和或不饱和的单、二和三羧酸的反应产物 ;和三羟甲基丙烷二烯丙基醚与含有 2 到 22 个碳原子的饱和或不饱和的单、二和三羧酸的反应产物。

14. 权利要求 13 的聚氨酯预聚物组分,其中组分 d) 选自二 (甲基) 丙烯酸 1,4- 丁二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸 1,6- 己二醇酯、二丙烯酸 1,12- 十二烷基酯、二 (甲基) 丙烯酸二丙二醇酯或二 (甲基) 丙烯酸三丙二醇酯、二 (甲基) 丙烯酸三甘醇酯、二 (甲基) 丙烯酸聚乙二醇酯 ; (甲基) 丙烯酸乙烯酯、 (甲基) 丙烯酸烯丙酯和丙烯酸联环戊二烯酯 ;三 (甲基) 丙烯酸丙三醇酯、三羟甲基丙烷三 (甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二 (甲基) 丙烯酸酯、三 (甲基) 丙烯酸季戊四醇酯、四 (甲基) 丙烯酸季戊四醇酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三 (甲基) 丙烯酸酯、丙氧基化甘油三 (甲基) 丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三 (甲基) 丙烯酸酯 ;邻苯二甲酸二烯丙酯、碳酸二烯丙酯、二烯丙基醚、二乙二醇二烯丙基醚、三乙二醇二烯丙基醚、四甘醇二烯丙基醚、丙二醇二烯丙基醚、丙二醇三烯丙基醚、新戊二醇二烯丙基醚、1,1,1- 三羟甲基丙烷二烯丙基醚、1,2,3- 三烯丙氧基丙烷、三羟甲基丙烷三烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、烯丙基蔗糖、氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、烯丙基二乙二醇碳酸酯、马来酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯、柠檬酸三烯丙酯 ;及其混合物。

15. 权利要求 1 或 2 的聚氨酯预聚物组分,其中组分 d) 选自二烯丙基胺、三烯丙基胺。

16. 权利要求 1 或 2 的聚氨酯预聚物组分,其中所述混合物包括增塑剂。

17. 权利要求 2 的聚氨酯预聚物组分,其中组分 e) 选自二羟基酮、二丙酮丙烯酰胺与二胺或烷醇胺的迈克尔加成的加成物、双环氧化物与酮羧酸的加成物以及酮羧酸酯。

18. 权利要求 17 的聚氨酯预聚物组分,其中所述双环氧化物选自双酚的二缩水甘油醚,其中所述双酚选自 2,2- 双 (4- 羟苯基)- 丙烷、4,4' - 二羟基二苯甲酮、1,1- 双 (4- 羟苯基)- 乙烷、1,1- 双 (4- 羟苯基)- 异丁烷、2,2- 双 (4- 羟基 - 叔丁基苯基)- 丙烷、双 (4- 羟萘基)- 甲烷和 1,5- 二羟基萘 ;二元醇的二缩水甘油醚,其中所述醇选自乙二醇、二乙二醇、三甘醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇和 2,

2- 双-(4-羟基环己基)-丙烷;二羧酸的二缩水甘油醚,其中所述酸选自乙二酸、丁二酸、戊二酸、对苯二甲酸、2,6-萘二羧酸和二聚亚麻酸。

19. 权利要求 2 的聚氨酯预聚物组分,其中组分 f) 选自柠檬酸、二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、乙醇酸、乳酸、苹果酸、二羟基苹果酸、酒石酸、羟基特戊酸及其混合物。

20. 权利要求 1、2、17 或 18 的聚氨酯预聚物组分,其中所述预聚物是用中和剂加以中和了的。

21. 权利要求 20 的聚氨酯预聚物组分,其中所述中和剂选自叔胺、金属氢氧化物和氢氧化铵。

22. 权利要求 21 的聚氨酯预聚物组分,其中所述预聚物分散在水中。

23. 权利要求 1 或 2 的聚氨酯预聚物组分,其中所述预聚物分散在含有中和剂的水中。

24. 聚氨酯预聚物组分,其中权利要求 20 的中和了的预聚物用扩链剂加以扩链。

25. 权利要求 24 的聚氨酯预聚物组分,其中所述扩链剂选自水、有机多胺、多元醇、脲及其混合物。

26. 权利要求 24 的聚氨酯预聚物组分,进一步包括交联剂。

27. 权利要求 26 的聚氨酯预聚物组分,其中所述交联剂选自乙二酸二酰肼、丙二酸二酰肼、丁二酸二酰肼、己二酸二酰肼、癸二酸二酰肼、邻苯二甲酸二酰肼、对苯二甲酸二酰肼、萘二羧酸二酰肼、1,2-环己烷二羧酸二酰肼、1,3-环己烷二羧酸二酰肼、1,4-环己烷二羧酸二酰肼、壬二酸二酰肼;碳酸酰肼、二氨基脲、三酰肼、二肼基酮和芳香烃的二酰肼。

28. 权利要求 26 的聚氨酯预聚物组分,进一步包括选自干燥剂盐、表面活性剂、稳定剂、消泡剂、增稠剂、流平剂、抗微生物剂、抗氧剂、UV 吸收剂、阻燃剂、颜料、染料或其混合物组成的组的至少一种。

29. 包括权利要求 25 的聚氨酯预聚物组分的涂料组合物。

油改性的氨基甲酸酯聚合物的水性分散体

技术领域

[0001] 本发明涉及油改性的氨基甲酸酯 (OMU) 聚合物以及涉及其水分散体。本发明特别涉及适合用于涂料组合物的氨基甲酸酯聚合物的空气可固化水性或含水分散体, 该涂料组合物用于施涂各种基材, 例如木材、纸、塑料、金属等。

[0002] 发明背景

[0003] 氨基甲酸酯聚合物在用于例如塑料、木材、金属、织物等各种基材的涂料中已经得到广泛应用。工业中已知氨基甲酸酯基涂料显示优异的性能, 例如耐磨性和耐化学品性、韧性、弹性以及快速固化的能力。油改性的溶剂基氨基甲酸酯聚合物涂料组合物已经用作木地板上的透明保护涂饰层。应用时, 溶剂在环境温度下蒸发, 并且聚合物涂料通过空气氧化经由来自聚氨酯主链的烯属不饱和基侧链交联。侧挂不饱和度由已经反应到聚合物主链中的不饱和脂肪酸残基提供。对来自溶剂基油漆和涂料的挥发性有机化合物 (VOC) 释放的上升的健康和环境关切已经导致严格控制施涂之后由油漆和涂料释放的 VOC。

[0004] 为了遵守这种严格的环境保护法规, 很多关注已经集中到研发比传统溶剂基涂料使用更少有机溶剂量的水性聚氨酯涂料上。对于水分散性, 已知的是聚合包含可电离基团例如游离羧酸部分的分散性二醇进入氨基甲酸酯预聚物主链。通常, 异氰酸酯封端的水可分散预聚物通过使 (1) 低分子量二羟基链烷酸, 例如二羟甲基丙酸 (DMPA); (2) 包含一个或多个侧挂不饱和脂肪酸酯基的多元醇; 和 (3) 二异氰酸酯反应 制得。预聚物在水中中和、分散, 用含多官能活性氢的化合物, 例如含胺或硫醇的化合物进行扩链, 生产完全反应的聚氨酯分散体。该预聚物通常在若干溶剂量存在下用低分子量组分制得, 以促进反应和控制预聚物产物粘度。选择的溶剂已经有 N- 甲基吡咯烷酮 (NMP), 其通常残留在扩链步骤后的分散体中。

[0005] 水性聚氨酯分散体在各种涂料应用中取代溶剂基聚氨酯正在工业中得到广泛认可。但是, 水性聚氨酯仍然具有缺点, 由于使用相对高水平的 NMP 助溶剂来增溶在多元醇中具有有限溶解度的高熔点固体材料 DMPA, 水基分散体通常具有较低的固含量。因此, 现有水性聚氨酯分散体组合物不能满足建议的 150g/L 的 VOC 目标。另外, 由于需要提高聚合物的硬链段含量, 使用低分子量二羟基链烷酸, 例如 DMPA 提高了使用这种酸的涂料的最小成膜温度 (MFFT)。

[0006] 如果在提供环境友好氨基甲酸酯基涂料方面给以关注, 需要研发可以用于制备含水作为要素载体或分散溶剂的透明、稳定组合物并且固含量更高、VOC 水平更低、固化速率快以及当处于固化状态下时例如硬度、耐损性和柔性的各种性能良好平衡的氨基甲酸酯聚合物。

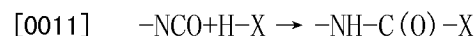
[0007] 根据本发明的一般方面, 提供一种由氨基甲酸酯预聚物形成的水可分散 OMU 氨基甲酸酯聚合物, 该氨基甲酸酯预聚物包括 (a) 侧挂可自交联官能团, (b) 侧挂增强水分散性的基团和 (c) 反应性成膜稀释剂。

[0008] 发明详述

[0009] 氨基甲酸酯预聚物通过使下列物质反应制备: (a) 至少一种有机多异氰酸酯; (b)

具有烯属不饱和度的异氰酸酯反应性油改性的多元醇组分；(c) 含侧挂阴离子官能团的异氰酸酯反应性聚合多元醇组分；(d) 含至少两个烯属不饱和双键的活性稀释剂组分；和任选地，选自 (e) 羰基官能组分；(f) 阴离子官能醇组分及其盐；(g) 含聚环氧烷侧链的醇组分及其混合物的异氰酸酯反应性组分。除了上述反应物之外，可以向反应混合物中添加至少一种选自 (h) 聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、多胺、低分子量二醇及其混合物的异氰酸酯反应性组分。

[0010] 术语“异氰酸酯反应性”表示可以通过以下反应与异氰酸酯基反应的属于“活性氢原子”源的化合物：



[0012] 活性氢原子表示因为其在分子中的位置、根据 Zerewitinoff 测试显示活性的氢。活性氢包括与氧、氮或硫连接的氢原子，有用的化合物将包括具有至少两个这些基团（以任何组合）-OH、-SH、-NH- 和 $-\text{NH}_2$ 的那些化合物。与各基团连接的部分可以为脂肪族、芳香族、脂环族，其可以包含酯、醚、酮、胺和氨基甲酸酯键，以及其它键型。

[0013] 预聚物随后 (1) 任选通过与至少一种中和剂反应中和，(2) 作为步骤 (1) 的替代，分散在任选包含至少一种中和剂的水中，然后 (3) 通过与水、具有平均约 2 个或更多伯和/或仲胺基的无机或有机多胺中的至少一种，或其组合反应扩链，得到水性可空气固化的 OMU 聚氨酯分散体。聚氨酯分散体可以任选与适合的固化剂共混，或者预聚物可以加以改性以包含适合的固化剂基团，或者选择两者，使得当施涂于基材时，由这种分散体制得的涂料可被引发产生耐久的自交联涂料。在本发明的一个方面，在基本上没有 VOC 释放性有机溶剂的情况下实施该方法。在本发明的另一个方面，在完全没有 VOC 释放性有机溶剂的情况下实施该方法。本发明的上述方面通过在一种或多种活性稀释剂存在下进行氨基甲酸酯预聚物合成实现。

[0014] 多异氰酸酯

[0015] 可用于预聚物形成的适合多异氰酸酯具有平均约两个或多个异氰酸酯基。在另一个实施方案中，多异氰酸酯可以具有平均约两个到约四个异氰酸酯基，包括脂肪族、脂环族、芳脂族和芳香族多异氰酸酯，可以单独使用或以两种或多种的混合物使用。

[0016] 适合的脂肪族多异氰酸酯的具体实例包括但不限于具有 5 到 20 个碳原子的 α ， ω -亚烷基二异氰酸酯，例如六亚甲基-1,6-二异氰酸酯、1,12-十二烷二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯、2-甲基-1,5-五亚甲基二异氰酸酯等。可以使用少于 5 个碳原子的多异氰酸酯，但是其易挥发且有毒。

[0017] 适合的脂环族多异氰酸酯的具体实例包括但不限于二环己基甲烷二异氰酸酯（可以 DesmodurTM 商购自 Bayer Corporation）、异佛尔酮二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,3-双-(异氰酸甲酯基)环己烷等。

[0018] 适合的芳脂族多异氰酸酯的具体实例包括但不限于间四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、对四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、1,4-亚二甲苯基二异氰酸酯、1,3-亚二甲苯基二异氰酸酯等。

[0019] 适合的芳香族多异氰酸酯的实例包括但不限于甲烷-双-(4-苯基异氰酸酯)、甲苯二异氰酸酯、它们的异构体、萘二异氰酸酯等。

[0020] 可以使用以上阐明的上述多异氰酸酯组分的混合物。

[0021] 油改性多元醇

[0022] 可空气氧化的、可自交联不饱和度经由含活性氢（异氰酸酯反应性）不饱和脂肪酸酯多元醇（例如油改性多元醇）而进入氨基甲酸酯预聚物主链。得到的聚氨酯中的不饱和度赋予可空气固化的潜在的可交联能力，使得当含有这种组分的涂料组合物在空气中干燥时（经常与干燥剂盐同时使用），该涂料进行自交联反应，由此改善其性能，例如耐化学品性、硬度和耐久性。异氰酸酯反应性表示不饱和脂肪酸多元醇包含至少两个可与多异氰酸酯上的异氰酸酯基反应的羟基（含活性氢原子）。本发明中使用的油改性多元醇在本领域中是常用的。它们通常通过使多官能醇（多元醇）与干性油（甘油酯）或游离脂肪酸反应生产。干性油和游离脂肪酸的脂肪酸组分特征在于含有至少一个烯属碳-碳双键，并且可以具有两个、三个或更多烯属双键。

[0023] 不饱和脂肪酸酯多元醇也可以通过使不饱和脂肪酸与含环氧基化合物反应得到。

[0024] 在本发明的一个方面，可用于制备油改性多元醇的多官能醇通常包含 2 到约 12 个碳原子。在另一个方面，多官能醇包含约 3 到约 6 个碳原子。可以使用的多官能醇的实例包括但不限于乙二醇、丙二醇、三亚甲基二醇、二乙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、新戊二醇、三甘醇、1,6-己二醇、二丙二醇、四甘醇、2,2-二甲基-3-羟丙基-2,2-二甲基-3-羟基丙酸酯、丙三醇、1,1,1-三羟甲基乙烷、1,1,1-三羟甲基丙烷、赤藓醇、季戊四醇、二季戊四醇、山梨糖醇、甘露糖醇和类似的多元醇。可以使用这种多官能醇的混合物。在本发明的一个方面，多官能醇的平均官能度可以为每分子 2.5 到约 4 个羟基。在本发明的一个方面，多官能醇的平均官能度为每分子 3 个羟基。

[0025] 在本发明的另一个方面，多元酸和酸酐可以与多官能醇反应得到用作多官能醇的聚酯多元醇。可用于本发明这一方面的这种酸和酸酐通常包含 4 到约 36 个碳原子，以及在另一方面，其包含 4 到约 12 个碳原子。在另一个方面，这种多元酸或酸酐包含约 6 到约 8 个碳原子。通常，多元酸或酸酐为脂肪族或芳香族多元酸或酸酐。可以使用的多元酸的实例包括但不限于丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、氯菌酸、四氯邻苯二甲酸、二聚酸、偏苯三酸、丙三羧酸等。也可以使用马来酸、富马酸、戊烯二酸和类似的酸。也可以使用其中存在酸酐的这种酸的酸酐。可以使用多元酸的混合物、酸酐的混合物以及多元酸和酸酐的混合物。在本发明的一个方面，多元酸的平均官能度为每分子约 2 个羧基。当多元醇的平均官能度小于 3 时，通常使用官能度大于约 2 的多元酸。认为酸酐的官能度为每分子 2 个羧基。

[0026] 可以用于制备本发明油改性多元醇的不饱和脂肪酸包括烯属不饱和及多不饱和脂肪酸及其酯。脂肪酸可以包含 1 到约 3 个烯属双键或更多，并且包括共轭和非共轭不饱和度。就不饱和碳-碳双键的位置而论，希望脂肪酸包含和包括所有天然和合成的位置异构体。在本发明的另一个方面，脂肪酸包含两个到三个不饱和双键。可以用于制备油改性多元醇的不饱和脂肪酸包括但不限于通过水解任一种所谓干性或半干性油形成的那些，所述干性或半干性油例如亚麻籽油、罂粟籽油、桐油、脱水蓖麻油、红花油、葵花油、大豆油、奥气油、苏子油、核桃油、妥尔油、沙丁鱼油、鲱鱼油等，其含有亚油酸、亚麻酸、油酸、油酸和硬脂酸的混合物 (oleosteric acid)、桐酸、里卡利酸、花生四烯酸、蓖麻油酸、蓖麻酸、棕榈油酸等。

[0027] 合成改性的不饱和脂肪酸也可以用于制备本发明的不饱和脂肪酸酯多元醇。就空间位置或者脂肪酸分子的碳链中的位置而论, 不饱和脂肪酸及其衍生物的性能可以通过双键结构的重排, 即异构化加以改变。非共轭多不饱和游离脂肪酸或其酯异构化为共轭位置异构体是本领域公知的, 并且可以通过用例如镍、醇盐、碱金属、氨基钠或胺的催化剂在高温处理脂肪酸或其酯实现。合成改性脂肪酸不饱和度以得到位置异构体的方法在 US6, 881, 854 和 6, 822, 104 中记载。

[0028] 在本发明的一个方面, 油改性多元醇可以由多元醇与脂肪酸的酯化反应提供。在另一个方面, 油改性多元醇可以由适合的干性或半干性油与适合的多元醇, 例如季戊四醇的酯交换提供。

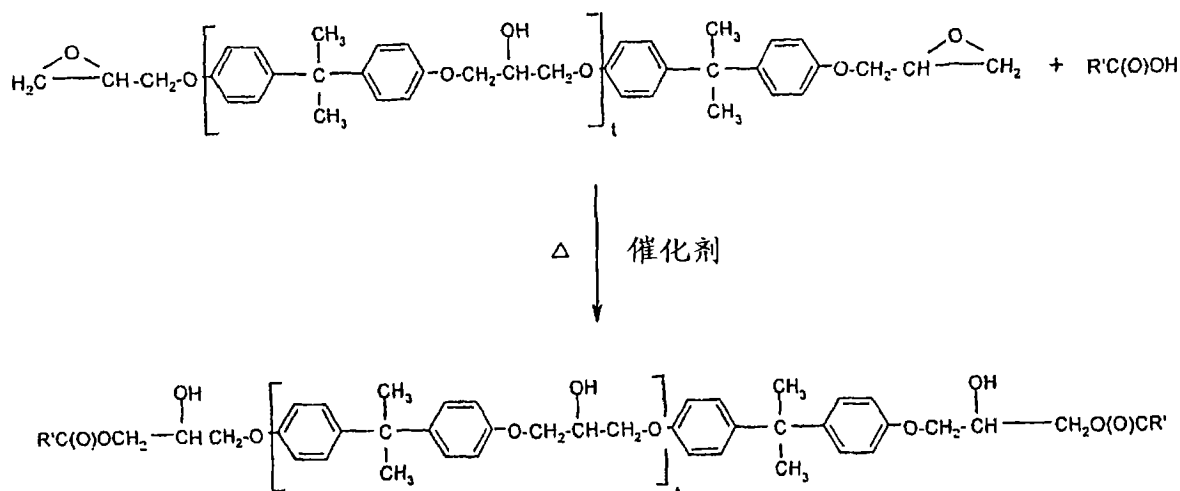
[0029] 在本发明的另一个方面, 干性或半干性油(甘油酯或甘油三酸酯)可以在添加酸或酸酐并酯化之前通过醇解转化成一羟基酯或多羟基酯。可以用于醇解反应的多元醇的实例包括丙三醇、1,1,1-三羟甲基乙烷、1,1,1-三羟甲基丙烷和季戊四醇。用于醇解反应的多元醇的平均官能度应至少为每分子 2 个羟基。优选的是平均官能度为每分子约 3 个羟基。当多元醇的平均官能度显著大于 3 时, 优选的是以将使平均官能度减少到每分子约 3 个羟基的量添加单羧酸。单羧酸可以在醇解反应过程中或者在形成油改性多元醇过程中添加。例如, 当使用季戊四醇时, 每摩尔季戊四醇可以添加一摩尔份单羧酸, 以使所得产物的官能度减少到每分子约 3 个羟基。

[0030] 在本发明的另一个方面, 油改性多元醇可以通过使含环氧基化合物与上述干性油或脂肪酸反应得到不饱和脂肪酸官能化的多元醇制备。本发明这一方面的油改性环氧化合物可以通过使在分子各末端具有环氧官能团的环氧化合物与化学计量量的脂肪酸反应容易地制备。在本发明的一个方面, 环氧基为缩水甘油醚残基。油改性环氧化合物可以通过使具有端环氧基的至少一种环氧化合物与上述至少一种脂肪酸, 任选在催化剂存在下反应容易地制备。改性反应可以在约 80 到约 200°C 的温度和约 0.25 到 8 小时的反应时间下进行, 取决于反应温度和使用的催化剂水平。

[0031] 示例性催化剂包括但不限于选自季磷化合物的盐的磷基催化剂, 例如苯甲基三苯基磷鎓氯化物、乙基三苯基碘化磷、丁基三苯基溴化磷、乙基三苯基磷鎓氯化物和四丁基氢氧化磷鎓; 和叔磷, 例如三苯基磷和三丁基磷。除了磷基催化剂之外, 叔胺和季胺也可以用作适合的催化剂。催化剂可以单独使用或组合使用。

[0032] 在本发明的一个方面, 如以下反应原理图所示, 环氧化合物, 例如二缩水甘油醚封端的树脂与不饱和脂肪酸反应。随着环氧基与干性或半干性油脂肪酸反应而经历开环和酯化, 发生反应。所得产物包含由开环环氧乙烷部分形成的羟基。这些羟基含有活性氢原子, 并在预聚物形成过程中与多异氰酸酯化合物中包含的异氰酸酯基是共反应性的, 使得不饱和脂肪酸聚合进入预聚物主链。示例性反应在以下原理图中说明, 其中 $R' - C(O)OH$ 表示衍生自上述天然干性或半干性油的任一不饱和脂肪酸。在本发明的一个方面, R' 为可以含有约 8 到 40 个碳原子和 1 到 4 个可以共轭或非共轭的不饱和碳-碳双键的长碳链部分。

[0033]

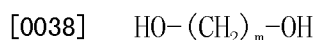


[0034] 其中 t 表示聚合程度。在本发明的一个方面, t 为 0 到 18 的整数。

[0035] 在本发明的一个方面, 可用于制备油改性环氧组分的环氧化物包括任何多元醇的缩水甘油醚。举例来说, 多元醇可以选自多元酚、脂肪族二醇、脂环族二醇、通过使多元醇与表卤代醇例如环氧氯丙烷反应得到的聚醚多元醇等。

[0036] 多元酚包括但不限于双酚 A (p, p' -二羟基二苯基丙烷)、间苯二酚、氢醌、4, 4'-二羟基二苯甲酮、4, 4'-二羟基联苯和含有通过亚甲基桥键连接的多于两个酚结构部分的酚醛清漆树脂。衍生自双酚 A 的环氧树脂可以 **Epon**[®] 商标商购自 Resolution Performance Products LLC, 休斯顿, 德克萨斯州。

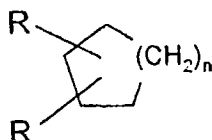
[0037] 脂肪族二醇可以由结构式表示:



[0039] 其中 m 表示 2 到 10 的整数。代表性的二醇包括但不限于乙二醇、1, 3-丙二醇、1, 4-丁二醇、1, 5-戊二醇、1, 6-己二醇等。除了上述二醇, 也可以使用新戊醇。

[0040] 脂环族二醇可以由结构式表示:

[0041]



[0042] 其中 R 独立地表示羟基或羟基 ($\text{C}_1\text{-C}_5$) 烷基, 以及 n 为 1 到 3 的整数。代表性的脂环族二醇包括但不限于环己二醇以及环己烷二甲醇。

[0043] 聚醚二醇可以选自由结构式表示的聚环氧烷:



[0045] 其中 p, q 和 r 表示 1 到 250 的整数。应认识到在相同的聚醚链中可以存在上述环氧乙烷和环氧丙烷重复单元的组合, 在这种情况下, 整数 p, q 和 r 的总和可以为 2 到 250。

[0046] 基于上述非芳香族多元醇的各种环氧树脂可以 **Heloxy**[™] 商购自前面的 Resolution Performance Products, 和以由新泽西州梅普尔谢德的 CVC Specialty Chemicals Inc. 销售的 **Erisys**[®] 商标 (例如 GE 产品系列) 商购。

[0047] 商用可氧化固化的天然油改性多元醇可以 **Piothane**[®] S-500 商标商购自 Pioneer Plastics, Auburn, ME。

[0048] 所用不饱和脂肪酸酯多元醇（或干性油）的量取决于许多因素，例如最终涂料中所需的挠度以及预聚物形成中所用其它反应物的性质和量，以及聚氨酯涂料所需的空气固化的程度和速率。在本发明的一个方面，基于预聚物组分（反应物）的总重量，可以使用直至约 50wt% 的不饱和脂肪酸酯多元醇，以及在另一个方面，可以使用约 10wt% 到约 35wt% 的不饱和脂肪酸酯多元醇。

[0049] 阴离子官能的聚合多元醇

[0050] 扩链后，至少一种含有侧挂阴离子基团的异氰酸酯反应性聚合多元醇组分可以聚合进入预聚物主链，赋予聚氨酯水可分散性能。术语阴离子官能的聚合多元醇包括阴离子聚酯多元醇、阴离子聚醚多元醇和阴离子聚碳酸酯多元醇。这些多元醇包括含活性氢原子的部分。多元醇显示的阴离子性质基于除了缩合所需的官能团（例如羟基、氨基和羧基）还含有侧挂阴离子基团的单体的缩合。在本发明的一个实施方案中，阴离子基团可以选自磺酸、羧酸和膦酸基团等，及其盐（例如钠、钾和铵）及其混合物。含阴离子基团的多元醇记载于 US5, 334, 690 中。

[0051] 在本发明的一个方面，阴离子官能的聚合多元醇为羧酸官能的聚合多元醇。本发明的聚合酸官能的多元醇包括与多异氰酸酯组分的异 氰酸酯基是反应性的、从而在预聚物中形成水分散链段的反应性羟基（含活性氢原子）。这些链段含有沿预聚物链段的主链定位的侧挂可中和羧基，在被中和的状态下有助于向氨基甲酸酯预聚物和扩链的聚氨酯提供水分散性能。在本发明中使用聚合酸官能的多元醇可以省去或减少较低分子量含羧基二醇，例如 DMPA，以及与这种低分子量高熔点固体关联的所有附带缺点。

[0052] 在本发明的一个方面，本发明的羧基官能的聚合多元醇是 (1) 选自聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚酯多元醇、聚丁二烯多元醇、聚丙烯酸多元醇或聚烯烃多元醇的至少一种聚合基多元醇；和 (2) 聚酐的反应产物。在本发明的一个实施方案中，多元醇反应物的羟基官能度可以为至少 2，以及在另一个实施方案中，为 2 到 4。在本发明的一个实施方案中，聚合多元醇的各端部含有羟基。在一个实施方案中，反应物多元醇的羟基数为约 30 到约 1,000，在另一个实施方案中为约 50 到约 250。

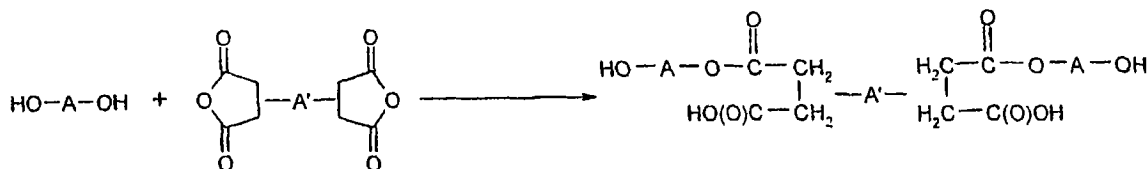
[0053] 在本发明的一个实施方案中，聚合多元醇反应物可以通过使二元醇和 / 或多元醇与二羧酸的反应形成。聚合表示多元醇的平均分子量在一个实施方案中为至少 500，在另一个实施方案中为至少 1000，以及在另一个实施方案中为至少 3000。在另一个实施方案中，平均分子量可以为约 500 到 5000。二元醇或多元醇可以为任何适合的脂肪族、芳香族、脂肪族 / 芳香族混合物，或含醚多元醇。适合的二元醇和 / 或多元醇包括但不限于乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、新戊二醇、聚乙二醇和 / 或聚丙二醇的均聚和共聚物等。适合的二羧酸包括但不限于己二酸、柠檬酸、马来酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、丁二酸和其酸酐。在本发明的一个实施方案中，聚合多元醇为聚酯多元醇。可商购聚酯可以 Lexorez[®] 商标商购自 Inolex Chemical Company, Philadelphia, PA。Lexorez[®] 1640-150（平均分子量 750）和 Lexorez[®] 1400-120（平均分子量 990）聚酯是具体的商用聚酯产品的实例。

[0054] 在本发明的一个方面，可用于聚合酸官能的多元醇形成的聚酐反应物含有至少两个酸酐部分。该聚酐反应物可以与聚合二元醇或多元醇反应物反应，形成聚合酸官能的多元醇。能够与多元醇上的羟基部分反应以及能够在聚合主链上形成酯键的同时提供侧挂羧

基的任何聚酐适合于本发明的目的。聚酐的实例包括但不限于环戊二酐、5-(2,5-二氧化四氢)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二酸酐以及亚乙基二氨基四乙酸二酐、4-(2,5-二氧化四氢呋喃-3-基)四氢化萘-1,2-二羧酸酐。

[0055] 聚酐(例如二酸酐)与多元醇上的羟基反应并将两个多元醇链连接在一起。残留的羧酸官能团由聚合物链的长度与反应性羟基隔开。通过非限制性实例,一般聚酐(二酸酐)和多元醇之间的基础反应历程显示如下:

[0056]



[0057] 其中A表示聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚醚酯、聚丁二烯、聚丙烯酸或聚烯烃,A'为连接二酸酐的酸酐基团的脂肪族或脂环族基团并且以共价键方式键合到每个酸酐基团中的非羰基碳原子。如本领域普通技术人员将认识到的,A'以共价键方式键合的碳原子将少一个氢原子,以满足碳的化合价要求。虽然上述反应历程用脂环族二酸酐结构示范,但是应理解,其它非环状非芳香族二酸酐可用于形成聚合酸官能的多元醇并且将经历类似的反应。如上所述,多元醇与二酸酐反应形成酸官能化的多元醇,其中存在反应性羟基,以及可中和或反应性侧链羧基。

[0058] 聚合酸官能的多元醇具有约10到约150的酸值,约20到约500的羟值,以及约1.8到约2的羟基官能度。

[0059] 聚合多元醇反应物应以稍微超出与非芳香族聚酐反应所需羟基的化学计量量的量存在。具体用量取决于要制备的酸官能化多元醇的所需官能度。所需二酸酐的量可以由与酸官能多元醇的所需酸值的酸当量重量相对应的二酸酐的酸当量重量计算。在本发明的实施方案中,反应产物中聚合多元醇反应物对聚酐的百分比在一个方面应为约30:1到约1:1,在另一个方面应为约20:1到约2:1。

[0060] 在本发明的一个方面,一种制备聚合酸官能的多元醇的方法,包括羟基封端的聚烯烃和上述聚合多元醇的至少一种多元醇与上述聚酐在约50°C到约200°C下反应形成酸官能多元醇。反应通过周期性取样以及测量酸和羟基数加以监控。当酸官能多元醇具有至少10,优选10到约150的酸值,至少约20,优选约20到约500的羟值,以及至少2的羟基官能度时,反应终止。在另一个方面,当酸值为约20到约75,羟值为约50到约150,以及羟基官能度为2到4时,反应终止。

[0061] 根据另一个实施方案,聚合酸官能的多元醇可以衍生自例如脂肪族多羧酸(例如二元酸),或多元醇或这种二元酸和多元醇的混合物的至少一种第一组分,与具有至少两个不受阻碍的官能团和至少一个受阻羧酸官能团的第二组分的酯化反应。不受阻碍的官能团可以为羧基、羟基、伯或仲胺基、硫醇基或能够与羧酸反应的其它类似基团。得到的聚合酸官能的多元醇具有至少约10,优选约30到约150,和更优选约30到约80的酸值。该酸官能多元醇的羟值为至少约20,优选约20到约500,和更优选约35到约150。羟基官能度为至少2,和优选2到4。

[0062] 选择包括一种或多种多元醇和/或一种或多种脂肪族二元酸的第一组分与第二

组分同时使用,以便促进所需反应以及在聚合酸官能的多元醇中得到优选的官能度。例如,如果选择的第二组分具有反应性(未受阻的)羧酸官能团,那么第一组分应为至少一种单体或聚合多元醇。这些组分在允许第二组分上的不受阻碍的羧基与多元醇上的羟基反应并留下未反应的受阻羧基的条件下进行反应。在最终聚合物中,受阻基团沿着聚合物主链分布并且为侧挂的。作为另一个实例,如果选择的第二组分具有反应性(未受阻的)基团,该基团为羟基和/或能够与羧酸反应的其它基团,例如伯或仲胺或硫醇基,那么选择第一组分具有一种或多种多元醇并且具有反应性二元酸,以共价键方式将含受阻羧基的分子键合到多元醇,形成即将具有已分布的侧挂羧基的酸官能多元醇。

[0063] 可以用于酯化反应的脂肪族二元酸包括但不限于乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、马来酸、富马酸、壬二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、它们的酸酐和衍生物,以及具有必要的二元酸官能度的其它类似二元酸和二聚物。

[0064] 可用于酯化反应的多元醇可以为单体的或聚合的。示例性聚合多元醇包括但不限于聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚丙烯酸多元醇、聚丁二烯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚乙二醇和聚丙二醇的均聚物或共聚物,以及其它类似的聚合多元醇。示例性单体多元醇包括乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、丙三醇、丁二醇、己二醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷和类似的单体多元醇化合物。应理解,可以使用其它二元酸和多元醇,只要它们能够与第二组分的不受阻的基团反应,并且不以任何显著程度与第二组分的受阻羧基反应。

[0065] 可以用作第二组分并且具有一个受阻羧基和两个不受阻碍的官能团的化合物的实例包括但不限于丙三羧酸(1,2,3-丙烷三羧酸)、柠檬酸、葡萄糖酸、谷氨酸(α -氨基-戊二酸)、甘油酸、二羟甲基丙酸、半胱氨酸(α -氨基- β -硫醇丙酸)、谷氨酰胺(2-氨基-4-氨基甲酰丁酸)以及具有必要受阻和不受阻碍的基团数的类似化合物。

[0066] 在一个实施方案中,通过以第一组分对第二组分的约 30:1 到约 1:1,优选约 20:1 到约 4:1 的重量百分比进行反应,而将组分混合。反应物的比例可以进行调整,取决于为形成酸官能多元醇所选定的具体组分。

[0067] 在根据本发明一个方面的一个反应中,第一组分包括己二酸和平均分子量为约 100 到约 2,000 的聚乙二醇。第一组分进一步还可以包括丙三醇和/或三羟甲基丙烷。第二组分优选为二羟甲基丙酸、柠檬酸或这两种酸的混合物。

[0068] 在这种反应中,酸官能多元醇将是约 10 到约 50wt%的己二酸,约 20 到约 85wt%的聚乙二醇,任选约 0 到约 10wt%,优选 0.1 到 10wt%的丙三醇和/或三羟甲基丙烷,和约 2 到约 25wt%的第二组分的反应产物。

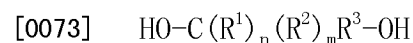
[0069] 在根据本发明的一种方法形成酸官能多元醇中,如上所述至少一种第一组分与第二组分反应。反应可以为在约 100°C到约 250°C下形成聚合酸官能的多元醇的一步法酯化反应。反应通过周期性取样以及测量酸和羟基数加以监控。当酸官能多元醇具有在本发明一个方面至少约 10 的酸值,在另一个方面约 30 到约 150 的酸值,以及在另外又一个方面约 30 到约 100 的酸值,在本发明一个方面至少约 20 的羟值,在另一个方面约 20 到约 500 的羟值,以及在另外又一个方面约 35 到约 150 的羟值,以及在本发明一个方面至少 2 的羟基官能度,以及在另一个方面约 2 到 4 的羟基官能度时,反应终止。

[0070] 适合的聚合酸官能的多元醇以及制备其的方法公开于 US5,880,250 和 6,103,822 中,在此将其引入作为参考。可商购聚合酸官能的多元醇以 **Lexorez**[®] 1405-65 和

Lexorez[®] 4505-52 商标牌号购自 Inolex Chemical Company。

[0071] 在本发明的另一个方面,聚合酸官能的多元醇为(1)具有至少一个端伯、仲和/或叔羟基的至少一种原料多元醇;和(2)芳香族和/或非芳香族聚酐的反应产物。在本发明一个方面,酯基多元醇具有约50到约1000的羟基数,在另一个方面羟基数为约60到约200,以及在另外又一个方面羟基数为约100到约200。在一个方面,原料多元醇的羟基官能度为约1到约5,在另一个方面为约2。原料多元醇性质上可以为单体的或聚合的。此外,原料多元醇可以属于酯型或非酯型。酯型可以由一种或多种二元酸和一种或多种单体或低聚二元醇反应形成。二元酸可以为能够形成具有端仲羟基的酯基多元醇的任何适合的二元酸。适合的二元酸如下所述。二元醇可以为能够与二元酸反应形成具有仲或叔羟基端基的酯原料多元醇的任何伯、仲或叔二元醇。这种酯型原料多元醇应向酯原料多元醇提供仲和/或叔羟基。非酯型原料多元醇包括例如聚丙二醇、聚碳酸酯、聚四亚甲基二醇的那些,或者如下所述的其它聚合或单体多元醇。

[0072] 用于聚合原料多元醇的适合主链包括聚碳酸酯、聚醚、聚酯、聚醚酯、聚丙烯酸酯、聚丁二烯、聚亚烷基以及其它主链,其中这种主链为在此所述的羟基官能的。在本发明的一个方面,上述本发明的用于非芳香族聚酐实施方案的原料多元醇可以用于与下述芳香族聚酐反应。在本发明的另一个方面,原料多元醇可以由以下结构式表示,该多元醇包括至少一个仲和/或叔羟基端基。



[0074] 其中 R^1 为氢原子; R^2 可以为1到20个碳原子的取代或未取代以及支化或直链脂肪族烷基和烷氧基,包括低级烷基和长链基团,例如甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基、丁基、丁氧基等;取代或未取代脂环族基团,例如环己基或类似基团;取代或未取代芳基,例如苯甲基、甲苯基、二甲基苯基、苯二甲基等;取代或未取代芳烷基,例如甲基甲苯基和类似基团。 R^3 可以为1到20个碳原子的取代或未取代脂族基,或如上所述那些基团的脂环族基团,或含有1到20个聚环氧烷单元(例如环氧乙烷、环氧丙烷及其组合)的聚合醚,聚合酯,或聚合醚酯,聚碳酸酯或类似聚合物。结构式中, n 为0或1, m 为1或2。取代 R^1 、 R^2 或 R^3 基团可以包括一种或多种以下示例性部分:卤素、氨基甲酸酯、胺、低级烷基、羧酸和羟基。在本发明的一个方面,如果 R^3 用羟基取代,那么就与上述多元醇结构式的端羟基相邻的 R^3 中的碳而论,在仲或叔端基位置中存在至少一个这种羟基。

[0075] 适合单体多元醇包括例如2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇(TMPD)、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇(BEPD)、2,2-二甲基-1,3-丙二醇(新戊二醇)(NPG)、1,6-己二醇(六亚甲基二醇)(HD)、乙二醇(EG)、1,3-丁二醇(1,3-BD)、1,4-丁二醇(1,4-BD)、二乙二醇(DEG)、丙二醇(PG)、二丙二醇(DPG)、羟基新戊酰羟基新戊酸酯(HPHP)、2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇(三羟甲基丙烷)(TMP)和脂环族二元醇。优选,选择具有至少一个仲和/或叔端羟基的聚合原料多元醇或单体原料多元醇,包括聚醚、聚酯、聚亚烷基二醇、1,3-BD、PG、DPG、TMPD等,或这种化合物彼此的组合,或与任何其它适合的含伯端羟基的多元醇,例如BEPD、HD、NPG、HHPH、EG、DEG和TMP的组合。

[0076] 在形成酯原料多元醇中,多元醇与二元酸反应,以及反应混合物进一步包括羧酸或其酸酐。用于酯原料多元醇形成的适合二元酸包括己二酸、壬二酸、苯二甲酸、邻苯二甲酸、己二酸、间苯二甲酸和脂环族酸,例如1,4-环己二酸(CHDA),以及可以独立加入到混合

物中或者首先与上述多元醇反应形成聚合酯型原料多元醇的其它二元酸,例如二聚物基二或多元酸。

[0077] 此外,原料多元醇可以为酯多元醇,其是具有至少一个仲和 / 或叔端羟基的至少一种多元醇,任选伯多元醇,与单或多羧酸或酸酐的反应产物。具有仲或叔端羟基的适合多元醇包括 PG、TMPD、DPG、1,3-BD、环己二醇等。适合的任选伯多元醇包括 EG、DEG、BD、HD、NPG、BEPD、HHPH、TMP 等。适合的单或多羧酸或单或多羧酸酐包括己二酸、壬二酸、戊二酸、环己二酸、邻苯二甲酸和由其制备的酸酐。

[0078] 用于本发明这一方面的酸酐可以为脂肪族或芳香族酸酐。它们也可以为单或多羧酸酐。适合的酸酐的实例包括但不限于 1,2,4- 苯三羧酸 (苯偏三酸酐) (TMA)、1,2,4,5- 苯四甲酸酐 (苯均四酸二酐) (PMDA)、六氢邻苯二甲酸酐 (环己烷二羧酸酐) (HHPA) 和 (2,5- 二氧化四氢)-3- 甲基 3- 环己烯 -1,2- 二羧酸酐 (BAN)。

[0079] 本发明这一方面的聚合酸官能的多元醇,其是 (1) 具有至少一个仲和 / 或叔端羟基的至少一种原料多元醇 ; 和 (2) 芳香族和 / 或非芳香族聚酐的反应产物,公开于美国公开专利申请号 2002/0183443 中。这些聚合酸官能化的多元醇可以使用在此所述和 / 或记载在 US5,880,250 和 6,103,822 中的本领域已知的任何技术合成。上述酸官能多元醇中包含的侧链羧基可以由本领域中已知的常规碱中和。可以使用的酸官能聚合多元醇的量为反应介质中总预聚物组分的约 1 到约 40wt%。在本发明的另一个方面,可以使用的酸官能聚合多元醇的量为总预聚物组分的约 10 到约 25wt%。

[0080] 任选阴离子官能的醇水分散性组分

[0081] 在本发明的另一个方面,异氰酸酯反应性低分子量 (例如单体的) 阴离子官能的醇或二醇任选可以包括在预聚物反应混合物中,以赋予预聚物附加的水分散性能。在本发明的一个实施方案中,阴离子官能的醇含有可中和羧基并且由结构式 $(HO)_xQ(COOH)_y$ 表示,其中 Q 为具有 1 到 12 个碳原子的直链或支化烃基,以及在本发明的一个方面, x 和 y 为 1 到 3,在另一个方面, x 为 2。羟基含有可以与多异氰酸酯组分反应的活性氢原子。这种羧基官能醇的实例包括柠檬酸、二羟甲基丙酸 (DMPA)、二羟甲基丁酸 (DMBA)、乙醇酸、乳酸、苹果酸、二羟基苹果酸、酒石酸、羟基特戊酸等,及其混合物。在本发明的一个实施方案中,羧酸官能醇组分可以单独使用或与其它含离子基和 / 或非离子基化合物结合使用,以将水分散性官能度传递进预聚物主链中。可以用于预聚物中的低分子量羟基 - 羧酸化合物的量为反应介质中总预聚物组分的约 0wt% 到约 10wt%。当与本发明的其它水可分散离子或非离子官能多元醇结合使用时,量可以为全部预聚物组分反应物的约 0.5wt% 到约 4wt%。

[0082] 任选的非离子水分散性组分

[0083] 在本发明的另一个方面,异氰酸酯反应性非离子官能醇或含有侧挂聚环氧乙烷侧链的多元醇任选可以包括在预聚物反应混合物中,以赋予预聚物附加的水分散性能。非离子分散多元醇可以单独使用或与上述阴离子官能醇组分结合使用。在制备预聚物中使用含聚环氧乙烷侧链的含活性氢原子的异氰酸酯反应性化合物在所得预聚物中提供侧挂和 / 或末端聚环氧乙烷链,并且可以制备具有较低酸值、但仍然可以有效分散在水中的氨基甲酸酯预聚物,以提供预聚物或扩链聚合物的水性分散体。酸值减少可以使分散体粘度减少,由此使得它们更易于用作涂料组合物的组分。

[0084] 含有包含聚环氧乙烷 (PEO) 侧链的非离子分散性多元醇的化合物可以将侧挂和 /

或末端聚环氧乙烷引入预聚物主链。应指出聚环氧乙烷部分的侧链引入不同于主链引入，其中聚环氧乙烷部分的主链引入包括将末端聚环氧乙烷链段引入聚合物主链，而聚环氧乙烷链段的末端或侧链引入允许链段的末端仍是从聚合物主链游离和未结合的。在本发明的一个方面，PEO 链长通常将达到提供 175 到 5000 的 PEO 分子量，在另一个方面，提供 350 到 1500 的 PEO 分子量。PEO 链的小链段可以由环氧丙烷单元或环氧丁烷单元替代，但是仍应含有环氧乙烷单元作为链的主要部分。在本发明的一个方面，任何 PEO 链的至少 60% 应为亚乙氧基团。可以通过在预聚物合成阶段中使用具有侧挂 PEO 基团的聚双官能异氰酸酯反应性化合物引入侧挂 PEO 链。末端 PEO 链可以通过在预聚物合成阶段中使用具有 PEO 链的单官能异氰酸酯反应性化合物引入预聚物中。如果具有至少 3 个异氰酸酯基的多异氰酸酯组分（例如三官能异氰酸酯化合物）用作多异氰酸酯预聚物组分，那么含单羟基官能的化合物，例如 C₁-C₅ 烷氧基（聚亚烷基二醇（例如甲氧基聚乙二醇）可以作为非末端侧链引入氨基甲酸酯主链。在本发明的一个方面，这种化合物中的异氰酸酯反应性基团（含活性氢原子部分）为羟基，使得使用的化合物为具有侧挂 PEO 侧链的多元醇。在本发明的另一个方面，异氰酸酯反应性化合物为具有侧挂 PEO 侧链的二元醇。含侧挂 PEO 侧链的多元醇记载在 US3,905,929 中（在此将其全部引入作为参考）。此外，US5,700,867（在此将其全部引入作为参考）中第 4 栏 35 行到第 5 栏 45 行教导引入聚（环氧乙烷）侧链的方法。含聚（环氧乙烷）侧链的商用化合物为三羟甲基丙烷单乙氧基化物甲醚，可以 **Tegomer[®]** D-3403 得自 Degussa-Goldschmidt。在本发明的一个方面，使用的非离子水分散性多元醇的量可以为预聚合介质中总预聚物组分的约 0 到约 40wt%。当与本发明的水可分散阴离子官能的多元醇结合使用时，在一个方面，量可以为总预聚物组分反应物的约 1wt% 到约 30wt%，以及在另一个方面，量为约 1wt% 到约 10wt%。

[0085] 本领域技术人员将认识到，可以用于本发明的水分散性组分的类型、组合和量将取决于得到水性分散体所需的水平以及最终聚氨酯组合物的所需性能。这种测量完全处于本领域普通技术人员的认知范围内。

[0086] 任选的多元醇、多胺和低分子量二元醇

[0087] 本发明的预聚物任选可以含有选自聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇及其混合物的多元醇或多胺组分。这些多元醇通常不含侧挂或侧链官能团。在本发明的一个方面，它们的分子量可以广泛地为约 50 到约 10,000 克 / 摩尔，在另一个方面为约 200 到约 6,000 克 / 摩尔，以及在另外又一个方面为约 300 到约 3,000 克 / 摩尔。

[0088] 聚酯多元醇通常为由有机多羧酸或其酸酐与化学计量过量的二元醇反应的酯化产物。用于反应的适合多元醇的实例包括但不限于聚（二醇己二酸酯）、聚（对苯二甲酸乙二醇酯）多元醇、聚己内酯多元醇、邻苯二甲酸多元醇、磺化和膦酸化多元醇等，及其混合物。

[0089] 用于制备聚酯多元醇的二元醇包括但不限于亚烷基二醇，例如乙二醇、1,2- 和 1,3- 丙二醇、1,2-、1,3-、1,4- 和 2,3- 丁二醇、己二醇、新戊二醇、1,6- 己二醇、1,8- 辛二醇，和其它二醇类，例如双酚-A、环己二醇、环己二甲醇（1,4- 二 - 羟基甲基环己烷）、2- 甲基-1,3- 丙二醇、2,2,4- 三甲基-1,3- 戊二醇、二乙二醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、二聚体二醇、羟基化双酚、聚醚二醇、卤代二醇等，及其混合物。

[0090] 用于制备聚酯多元醇的适合羧酸包括二羧酸和三羧酸以及酸酐,例如马来酸、马来酸酐、丁二酸、戊二酸、戊二酸酐、己二酸、辛二酸、庚二酸、壬二酸、癸二酸、氯菌酸、1,2,4-丁烷-三羧酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸异构体、邻苯二甲酸酐、富马酸、二聚脂肪酸,例如油酸等,及其混合物。

[0091] 在本发明的一个方面,聚酯二元醇包括聚(丁二醇己二酸酯);己烷二醇己二酸和间苯二甲酸聚酯,例如己烷己二酸酯间苯二甲酸酯聚酯;己烷二醇新戊二醇己二酸聚酯二元醇,例如 Piothane67-3000HNA (Panolam 工业) 和 Piothane67-1000HNA;以及丙二醇马来酸酐己二酸聚酯二元醇,例如 Piothane50-1000PMA;和己烷二醇新戊二醇富马酸聚酯二元醇,例如 Piothane67-500HNF。其它可商购聚酯二元醇包括以 **Desmophen**[®] 商标 (Bayer Corporation) 销售的那些。

[0092] 聚醚二元醇可以完全或部分取代聚酯二元醇。聚醚多元醇通过使 (A) 含活性氢原子的起始化合物,例如水或制备聚酯多元醇所述二元醇,与 (B) 环氧烷,例如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、氧化苯乙烯、四氢呋喃、环氧氯丙烷等,及其混合物反应,以已知方式得到。代表性的聚醚包括聚(丙二醇)、聚四氢呋喃以及聚(乙二醇)与聚(丙二醇)的共聚物。

[0093] 聚碳酸酯包括由 (A) 二元醇,例如 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三甘醇、四甘醇等,及其混合物与 (B) 二芳基碳酸酯,例如碳酸二苯基酯或光气反应得到的那些。

[0094] 用于制备聚酯多元醇的上述二元醇也可以用作附加反应物,来制备异氰酸酯封端的预聚物。

[0095] 作为长链多元醇的替代,长链胺也可以用于制备异氰酸酯封端的预聚物。适合的长链胺包括聚酯酰胺和聚酰胺,例如 (A) 多碱价饱和和不饱和羧酸或其酸酐,与 (B) 多价饱和或不饱和氨基醇、二胺、多胺等,及其混合物反应得到的主要线性缩合物。

[0096] 二胺和多胺是可用于制备上述聚酯酰胺和聚酰胺的化合物。适合的二胺和多胺包括但不限于 1,2-二氨基乙烷、1,6-二氨基己烷、2-甲基-1,5-戊二胺、2,2,4-三甲基-1,6-己二胺、1,12-二氨基十二烷、2-氨基乙醇、2-[(2-氨基乙基)氨基]-乙醇、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(异佛尔酮二胺或 IPDA)、双-(4-氨基环己基)-甲烷、双-(4-氨基-3-甲基-环己基)-甲烷、1,4-二氨基环己烷、1,2-亚丙基二胺、胍、尿素、氨基酸酰胍、脲氨基羧酸的酰胍、二酰胍和二氨基脲、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、N,N,N'-三-(2-氨基乙基)胺、N-(2-哌嗪乙基)-乙二胺、N,N'-二-(2-氨基乙基)-哌嗪、N,N,N'-三-(2-氨基乙基)乙二胺、N-[N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙基]-N'-(2-氨基乙基)-哌嗪、N-(2-氨基乙基)-N'-(2-哌嗪乙基)-乙二胺、N,N-二-(2-氨基乙基)-N-(2-哌嗪乙基)胺、N,N-二-(2-哌嗪乙基)-胺、聚乙烯亚胺、亚氨基二丙胺、胍、三聚氰胺、N-(2-氨基乙基)-1,3-丙二胺、3,3'-二氨基联苯胺、2,4,6-三氨基嘧啶、聚氧化丙烯胺、四亚丙基五胺、三亚丙基四胺、N,N-二-(6-氨基己基)胺、N,N'-二-(3-氨基丙基)乙二胺和 2,4-二-(4'-氨基苄基)-苯胺等,及其混合物。适合的可商购二胺和多胺包括 **Jeffamine**[®] D-2000 和 D-4000,其为胺封端的聚丙二醇,差别仅在于分子量,购自 Huntsman Chemical Company。

[0097] 低分子量二元醇可以选自用于制备任意多元醇组分的任何二元醇组分。适合的

二元醇包括但不限于亚烷基二醇,例如乙二醇、1,2-和 1,3-丙二醇、1,2-、1,3-、1,4-和 2,3-丁二醇、己二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇,和其它二醇类,例如双酚-A、环己二醇、环己二甲醇(1,4-二-羟基甲基环己烷)、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、二乙二醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、二聚体二醇、羟基化双酚、聚醚二醇、卤代二醇等,及其混合物。

[0098] 活性稀释剂

[0099] 本发明的水可分散 OMU 氨基甲酸酯预聚物在至少一种活性稀释剂存在下制备,以便基本或完全取代现有技术的高 VOC 稀释剂,例如 NMP。与由使用现有技术预聚物稀释剂制备的分散体制得的制品相比,由这些预聚物制备的这种聚氨酯分散体危险较少,具有更高的固相并且产生具有较低模量和其它改善性能的制品。活性稀释剂是具有低挥发性的液体化合物,在本发明的一个方面,沸点不少于 110°C,以及在另一个方面,不少于 150°C,并且含有可聚合烯属不饱和双键。对比非反应性增塑剂,它们使预聚物反应介质的粘度降低,并使固化速率升高,以及为固化的涂料提供耐溶剂性和耐冲击性。在本发明的一个方面,活性稀释剂含有至少两个或多个可聚合不饱和双键。当通过分解过氧化物产生游离自由基时,在产生的自由基物质和残留在脂肪酸/活性稀释剂组分中的各烯属不饱和双键之间发生固化反应,所述过氧化物由侧链脂肪酸基团中包含的不饱和度空气氧化形成,所述侧链脂肪酸基团由聚合物主链上的醇酸或含烯丙基醚基团的活性稀释剂(如果使用)的烯丙基醚基团提供。因为活性稀释剂参与该固化过程,它们被化学引入聚合物薄膜网络中。

[0100] 活性稀释剂的实例包括(甲基)丙烯酸与脂肪族、芳香族和聚醚多元醇的酯,例如但不限于二(甲基)丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,6-己二醇酯、二丙烯酸 1,12-十二烷基酯、二(甲基)丙烯酸二丙二醇或三丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三甘醇酯和二(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯;(甲基)丙烯酸与烯属不饱和醇的酯,例如但不限于(甲基)丙烯酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯和丙烯酸联环戊二烯酯;(甲基)丙烯酸与高级多元醇的酯,例如三(甲基)丙烯酸丙三醇酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、二(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三(甲基)丙烯酸甘油基酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯;多官能烯丙基醚,例如但不限于邻苯二甲酸二烯丙酯、碳酸二烯丙酯、二烯丙基醚、二乙二醇二烯丙基醚、三甘醇二烯丙基醚、四甘醇二烯丙基醚、丙二醇二烯丙基醚、丙二醇三烯丙基醚、新戊二醇二烯丙基醚、1,1,1-三羟甲基丙烷二烯丙基醚、1,2,3-三烯丙氧基丙烷、三羟甲基丙烷三烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、烯丙基蔗糖、氰脲酸三烯丙基酯、异氰脲酸三烯丙基酯、碳酸烯丙基二乙二醇酯、马来酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯、二烯丙基胺、三烯丙基胺和柠檬酸三烯丙酯。除了上述活性稀释剂之外,季戊四醇三烯丙基醚以及三羟甲基丙烷二烯丙基醚与含 2 到 22 个碳原子的有机单、二和三羧酸的反应产物可以用作活性稀释剂。酸可以是饱和或不饱和的。如在以上说明中,术语“(甲基)丙烯酸酯”表示甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯化合物。

[0101] 未改性的天然干性油,例如但不限于大豆油、亚麻籽油和葵花油也可以用作活性稀释剂。在实施本发明中,可以使用上述活性稀释剂的混合物。

[0102] 活性稀释剂应以足以使预聚物粘度降低到所需水平的量存在,以便促进处理过程中的适当分散,在本发明的一个方面,活性稀释剂(和任选的一种或多种有机溶剂)的量可

以直至约 60wt%，基于活性稀释剂和预聚物组分或活性稀释剂 / 任选的一种或多种有机溶剂的总重量。在本发明的另一个方面，活性稀释剂可以构成预聚物反应介质中的预聚物组分总重量的约 2 到约 30wt%。

[0103] 本发明任选包括有机溶剂。溶剂可以为能溶解或分散预聚物组分并且是水可混溶的任何溶剂。在本发明的一个方面，有机溶剂包括水可混溶溶剂，例如酮和 NMP。任选加入到预聚物反应介质的有机溶剂的量应足够低，使得聚氨酯涂料组合物的 VOC 水平在环境标准之内。如果使用，有机溶剂的量可以为预聚物配制料中全部溶剂（包括活性稀释剂）的约 1 到约 20wt%。

[0104] 增塑剂

[0105] 任选可以将至少一种增塑剂在预聚物形成过程中或之后的任何时候引入反应混合物，或者在制备聚氨酯过程中或之后引入聚氨酯。可以根据各参数，例如与具体聚氨酯的相容性，以及最终涂料组合物的所需性能，选择本领域公知的增塑剂用于本发明。例如，聚酯增塑剂倾向于与聚酯基聚氨酯更相容。可以选择增塑剂，以赋予聚氨酯特殊性能，例如阻燃性，或者增强特殊性能，例如在最终用途个人护理应用中的润湿、乳化、调理和 UV 吸收。在本发明的一个方面，增塑剂通常以约 2wt% 到约 50wt% 的量使用，在另一个方面，量为约 3 到约 30wt%，以及在另一个方面，量为约 4 到约 15wt%，基于预聚物组分的总重量。如本领域技术人员公知的，根据具体应用确定增塑剂的最佳量。将增塑剂与一种或多种活性稀释剂一起加入到反应介质中使得预聚物形成过程在基本没有以及优选完全没有产生 VOC 的有机溶剂存在下进行。但是，在本发明范围内预期的是可以单独使用增塑剂和有机溶剂，或者可以与活性稀释剂一起使用。

[0106] 适合的增塑剂包括但不限于有机酸和酸酐的酯衍生物，所述有机酸和酸酐例如己二酸、壬二酸、苯甲酸、柠檬酸、二聚酸、富马酸、异丁酸、间苯二甲酸、月桂酸、亚油酸、马来酸、马来酸酐、三十烷酸、肉豆蔻酸、油酸、棕榈酸、磷酸、邻苯二甲酸、蓖麻油酸、癸二酸、硬脂酸、丁二酸、1,2- 苯二甲酸等，及其混合物。同样适合的是环氧化油、丙三醇衍生物、链烷烃衍生物、磺酸衍生物等，及其混合物，以及上述的衍生物。适合的增塑剂的具体实例包括但不限于己二酸二乙基己酯、己二酸庚基壬酯、己二酸二异癸酯、由 Solutia 以 **Santicizer**[®] 系列销售的己二酸聚酯、己二酸二辛酯、壬二酸二甲酯、二苯甲酸二甘醇酯和二苯甲酸二丙二醇酯（例如得自 Noveon, Inc. 的 **K-Flex**[®] 酯）、二苯甲酸聚乙二醇酯、2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇单异丁酸酯苯甲酸酯、2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇二异丁酸酯、甲基（或乙基或丁基）邻苯二甲酰基乙醇酸乙酯、柠檬酸三乙酯、富马酸二丁酯、2,2,4- 三甲基 -1,3- 戊二醇二异丁酸酯、月桂酸甲酯、亚油酸甲酯、马来酸二正丁酯、偏苯三酸三辛酯、偏苯三酸庚基壬酯、偏苯三酸三异癸酯、偏苯三酸三异壬酯、肉豆蔻酸异丙酯、油酸丁酯、棕榈酸甲酯、磷酸三甲苯酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二 -2- 乙基己酯、邻苯二甲酸辛基癸酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸庚基壬酯、邻苯二甲酸双（十一烷）酯、邻苯二甲酸双（十三烷）酯、邻苯二甲酸二环己酯、邻苯二甲酸二苯酯、邻苯二甲酸丁基苯甲酯，例如邻苯二甲酸的正丁基苯甲酯、邻苯二甲酸异癸苯甲酯、邻苯二甲酸烷基（C₇-C₉）苯甲酯、邻苯二甲酸二甲氧基乙酯、7-(2,6,6,8- 四甲基 -4- 氧杂 -3- 氧代 - 壬基) 苯甲邻苯二甲酸酯、癸二酸二 -2- 乙基己酯、蓖麻油酸丁酯、癸二酸二甲酯、硬脂酸甲酯、琥珀酸二乙酯、1,2- 苯二羧酸的丁基苯

基甲酯、三乙酸丙三醇酯、具有约 40% 到约 70% Cl 的氯化石蜡、邻甲苯磺酰胺、对甲苯磺酰胺、N-乙基对甲苯磺酰胺、N-环己基对甲苯磺酰胺、磺酰胺-甲醛树脂、芳香族石油缩合物、部分氢化的三联苯、硅氧烷增塑剂，例如二甲聚硅氧烷共聚多元醇酯、二甲聚硅氧烷醇酯、硅氧烷羧酸盐、格尔伯特酯 (guerbet ester) 等，及其混合物。

[0107] 任选的可交联官能团

[0108] 除了形成聚合物主链的可交联醇酸基团之外，任选的可自交联基团可以在预聚物形成过程中形成主链。环境温度下聚氨酯分散体的可交联性可以通过将可交联羰基官能团引入聚合物主链得到增强。在扩链之后，聚合物主链中的羰基官能团可以与加入到聚氨酯分散体中的聚酰胺或聚脲交联剂反应。当干燥和随之而来的 pH 下降时，由分散体制备的涂料通过使羰基和交联剂经由甲亚胺基团形成反应形成交联。

[0109] 适合的聚酰胺包括但不限于有机二羧酸的二酰胺，具体实例为乙二酸二酰胺、丙二酸二酰胺、丁二酸二酰胺、己二酸二酰胺、癸二酸二酰胺、邻苯二甲酸二酰胺、对苯二甲酸二酰胺、萘二羧酸二酰胺、1,2-、1,3- 和 1,4- 环己烷二羧酸二酰胺、壬二酸二酰胺；还有碳酸酰胺、二氨基脲、三酰胺、二脲基酮 (dihydrazinoalkone) 和芳香烃的二酰胺，例如 1,4- 二脲基苯和 2,3- 二脲基萘 (dihydrazinonophthalene) 等。

[0110] 脲（即用醛或酮封端的酰胺）由酰胺与醛或酮，没有限制，例如甲醛、丙酮和甲乙酮反应形成。示例性脲为上述聚酰胺的脲。

[0111] 如果聚酰胺（或其脲）交联剂用于本发明的涂料组合物，它们以足以与聚氨酯聚合物主链上的羰基官能团反应和交联的水平添加。聚酰胺或聚脲交联剂可以以相对于在聚合物主链上存在的每摩尔羰基官能团，提供 0.02 到 1.6 摩尔酰胺或脲基团的量使用。在本发明的另一个实施方案中，酰胺（或其脲）对羰基官能团的量可以为约 0.05 到约 0.9 摩尔。交联剂直到扩链之后才加入到组合物中。羰基官能团与酰胺或脲交联剂之间的反应直到成膜过程中水（和挥发性交联剂）从施涂的涂料组合物蒸发（伴随 pH 的降低）才开始。在脲交联剂的情况下，pH 下降导致由于醛或酮也通过蒸发被除去，而使酰胺再生。因此，在本发明的一个方面，用于形成脲的醛和酮可以具有在环境温度下容易挥发的沸点。

[0112] 如上所述，羰基官能团可以在预聚物形成过程中引入到聚氨酯主链中。在本发明的一个实施方案中，在一个方面具有至少一个异氰酸酯反应性部分（活性氢原子）以及在另一个方面具有至少两个异氰酸酯反应性部分的异氰酸酯反应性羰基化合物与多异氰酸酯预聚物组分反应，并且引入到预聚物链中。如果氨基甲酸酯已经用三异氰酸酯预聚物组分补偿支化，那么可以使用仅具有一个异氰酸酯反应性活性氢原子的含羰基化合物。这种化合物的实例为二羟基酮，例如二羟基丙酮，以及由二丙酮丙烯酰胺与二胺或烷醇胺的迈克尔加成反应得到的加成物。双环氧化物和酮羧酸的加成物也是适合的。示例性双环氧化物为 双酚，例如 2,2- 双-(4-羟基苯基)-丙烷（双酚 A）、4,4'-二羟基二苯甲酮、1,1-双-(4-羟基苯基)-乙烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-异丁烷、2,2-双-(4-羟基-叔丁基苯基)-丙烷、双-(4-羟基萘)-甲烷和 1,5-二羟基萘的缩水甘油醚。二元醇例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇和 2,2-双-(4-羟基环己基)-丙烷的二缩水甘油醚也是适合的。同样可能的是使用二羧酸，例如乙二酸、丁二酸、戊二酸、对苯二甲酸、2,6-萘二羧酸和二聚亚麻酸的二缩水甘油酯。示例性酮羧酸为丙酮酸和乙酰丙酸。

[0113] 其它适合的组分为可由酮羧酸与多元醇的部分酯化得到的酮羧酸酯,或者可由酮羧酸酯与多元醇的部分酯交换得到的酮羧酸酯(偏酯)。这些酯同样具有一个或多个,优选两个羟基。其醇组分为脂肪族多元醇,例如二醇,乙二醇、二乙二醇或1,6-己二醇,或者多元醇,丙三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇或山梨糖醇的偏酯,例如丙酮酸酯、乙酰乙酸酯、乙酰丙酸酯或其混合物是适合的。

[0114] 可以用于预聚物的可交联羰基官能化合物的量可以为预聚物组分总量的约1到约30wt%。羰基官能聚合物的制备记载于US4,983,662中,在此引入作为参考。

[0115] 异氰酸酯对活性氢的预聚物比例

[0116] 对用于形成异氰酸酯封端的预聚物组分的活性氢组分使用化学计量过量的多异氰酸酯预聚物组分。异氰酸酯对含活性氢组分的化学计量比应为保证形成的预聚物用异氰酸酯基封端的量。在本发明的一个方面,预聚物中异氰酸酯对活性氢的比率通常为约1.3/1到约2.5/1,在另一个方面为约1.5/1到约2.1/1,以及在另一个方面为约1.7/1到约2/1。

[0117] 预聚物形成

[0118] 本发明的预聚物作为(a)至少一种有机多异氰酸酯;(b)具有烯属不饱和度的异氰酸酯反应性油改性的多元醇组分;(c)含侧挂阴离子官能团的异氰酸酯反应性聚合多元醇组分;(d)含至少两个烯属不饱和双键的活性稀释剂组分;和任选自(e)羰基官能组分;(f)阴离子官能醇组分及其盐;(g)含聚环氧烷侧链的醇组分;及其混合物的异氰酸酯反应性组分的反应产物形成。除了上述反应物之外,可以向反应混合物中添加至少一种选自(h)聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇和多胺及其混合物的异氰酸酯反应性组分。预聚物反应物溶于活性稀释剂,反应可以在约45到约120°C、基本非水条件下进行,直到多异氰酸酯和含活性氢化合物之间的反应基本完全。应注意反应温度可以根据使用的反应物加以改变。

[0119] 异氰酸酯封端的预聚物的形成可以在不使用催化剂的前提下完成。但是,如果需要,催化剂可以用于促进预聚物形成。适合的催化剂的实例包括辛酸亚锡、二月桂酸二丁锡和叔胺化合物,例如三乙胺和双-(二甲基氨基乙基)醚,吗啉化合物,例如 β, β' -二吗啉代二乙基醚,羧酸铋,羧酸锌铋,氯化铁(III),辛酸钾,乙酸钾和得自AirProducts的DABCO[®](二氮杂双环[2.2.2]辛烷)。也可以使用锆或钛基化合物。可商购催化剂为FASCAT[®]2003,2-乙基己酸和辛酸亚锡的混合物,得自Elf Atochem North America。使用的催化剂量通常为预聚物反应物总重量的约5到约200ppm。

[0120] 有机溶剂任选可以在预聚物形成之前或之后添加以控制粘度。在本发明的一个实施方案中不添加有机溶剂。

[0121] 因此可以通过中和侧链阴离子基团(例如羧基),由本领域已知的技术将中和的异氰酸酯封端氨基甲酸酯预聚物(任选在有机溶剂介质中承载)分散在水性介质,然后在水相中用含活性氢扩链剂使预聚物扩链,制备水性聚氨酯分散体。

[0122] 具有侧挂阴离子(例如羧基)基团的预聚物的中和将侧挂羧基转换为羧酸根阴离子,使预聚物和扩链的氨基甲酸酯聚合物的水分散性增强。阴离子基团中和可以在将预聚物加入到水(即当添加未中和的预聚物时,水相中的中和剂)中之前或时发生。另外,人们可以使用预聚物的预中和以及使用水相中的附加中和剂的中和的组合。如果聚合物含有足够的非离子(空间排列)稳定性,阴离子基团的中和可以在预聚物扩链之前或之后发生。

预聚物可以伴随搅拌加入到水中,或者水可以加入到预聚物中。适合的中和剂包括但不限于叔胺、碱金属氢氧化物(例如钠和钾氢氧化物)、氢氧化铵、膦和本领域技术人员公知的其它试剂。适合的叔胺包括三乙基胺(TEA)、二甲基乙醇胺(DMEA)、N-甲基吗啉等及其混合物。公认的是可以使用伯或仲胺代替叔胺,条件是它们是充分位阻的,以避免干扰扩链过程。

[0123] 扩链剂可以加入到预聚物的水分散体中,或者在可选实施方案中,当在分散之前添加预聚物时,扩链剂可以已经存在于水性介质中。如果分散体中存在任何有机溶剂,如果需要,其可以通过本领域已知的传统方法,例如通过蒸馏除去。

[0124] 扩链剂可以选自水、具有平均约2或更多伯和/或仲胺基团的无机或有机多胺、多元醇、脲或其组合。用作扩链剂的适合的有机胺包括但不限于二亚乙基三胺(DETA)、乙二胺(EDA)、间二甲苯二胺(MXDA)、氨乙基乙醇胺(AEEA)、2-甲基戊二胺等及其混合物。同样适用于本发明实践的是丙二胺、丁二胺、己二胺、环己二胺、苯二胺、甲苯二胺、3,3-二氯对二氨基联苯(benzidine)、4,4'-亚甲基双-(2-氯苯胺)、3,3-二氯-4,4-二氨基二苯基甲烷、磺化伯和/或仲胺等及其混合物。适合的无机胺包括但不限于胍、取代胍和胍反应产物(例如酰胍)等及其混合物。扩链剂的量通常为约0.5到约0.95当量,基于可用的异氰酸酯。

[0125] 其它添加剂

[0126] 中和剂可以任选用于本发明的分散体和由这种分散体制备的涂料组合物。组合物的pH可以为约7到约10。适合的中和剂包括但不限于碱金属氢氧化物,例如锂、钠和钾氢氧化物,和有机碱,例如氨,叔胺,例如三乙醇胺、氨基甲基丙醇、二甲基乙醇胺、三甲胺、三乙胺吗啉及其混合物。

[0127] 如上所述,干燥剂任选作为聚合物主链中的侧链醇酸不饱和基的交联助剂加入到组合物中(促进过氧化物分解为自由基物质)。适合的干燥剂包括但不限于含钴、钙、铜、锌、铁、锆和锰作为盐的阳离子组分,卤化物、硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐、环烷酸盐(napthenate)或乙酰丙酮酸盐(acetoacetate)作为盐的阴离子组分的多价盐。在本发明的一个方面,使用的干燥剂量为组合物的金属重量含量的0到3%。在另一个方面,使用的干燥剂量可以为0到1%。

[0128] 本领域技术人员公知的其它添加剂可用于辅助制备本发明的分散体。这种添加剂包括表面活性剂、稳定剂、消泡剂、增稠剂、均化剂、杀菌剂、抗氧剂、UV吸收剂、阻燃剂、颜料、染料等。这些添加剂可以在制造工艺的任何阶段添加。

[0129] 在一个方面,本发明的分散体通常具有至少约20wt%的总固形物,在另一个方面为至少约30wt%,在另一个方面为至少约40wt%,以及在另一个方面为约45wt%,基于全部涂料组合物的重量。

[0130] 本发明的水性分散体可以用作涂料组合物,为了该目的,它们可以进一步用水和/或有机溶剂稀释,或者它们可以通过蒸发水分和/或液体介质的有机组分,以更加浓缩的形式提供。作为涂料组合物,它们可以通过任何常规方法,包括刷涂、浸渍、流涂、喷涂等施涂于任何基材,包括木材、金属、玻璃、布料、皮革、纸张、塑料、泡沫等。

[0131] 为更详细说明在此公开的本发明的目的,给出以下实施例。但是,并不认为实施例在此以任何方式限制本发明。除非另有规定,所有份数按重量计。

- [0132] 化学品清单
- [0133] **Dapro**[®] 7007 = 得自 Elementis Specialties Inc. 的锰基催化的醇酸干燥剂
- [0134] DMPA = 二羟甲基丙酸
- [0135] **Epon**[®] 825 = 得自 Resolution Performance Products (Hexion Specialty Chemicals, Inc.) 的双酚 A 二缩水甘油醚
- [0136] **Erisys**[®] GE-22 = 得自 CVC Chemicals Inc. 的环己烷二甲醇二缩水甘油醚
- [0137] **Erisys**[®] GE-23 = 得自 CVC Chemicals Inc. 的聚丙二醇二缩水甘油醚
- [0138] IPA = 异丙醇
- [0139] IPDI = 异佛尔酮二异氰酸酯
- [0140] **Lexorex**[®] 1405-65 = 得自 Inolex Chemical Company 的羧基官能的聚合聚酯多元醇 (OH No. 62.9)
- [0141] 可印干膜脱模剂 = 含有六氟丙烯环氧化物, 得自 IMS Company
- [0142] **Pamolyn**[®] 380 = 得自 Eastman Chemical Company 的合成共轭亚油酸
- [0143] **Piothane**[®] S-500 = 得自 Panolam Industries International, Inc. Corporation 的改性天然油基多元醇 (OH 数 194.3)
- [0144] Pirfac[™]5981 = 得自 Uniqema (ICI Group of Companies) 的脱水蓖麻油脂肪酸
- [0145] MPEG750 = 甲氧基聚乙二醇 (OH 数 74.8)
- [0146] **Mylar**[®] = 得自 E. I. DuPont De Nemours and Company 的聚酯薄膜
- [0147] NMP = N-甲基吡咯烷酮
- [0148] SR454 = 得自 Sartomer Company 的乙氧基化 (3) 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯
- [0149] SR507 = 得自 Sartomer Company 的氰脲酸三烯丙酯
- [0150] **Teflon**[®] = 四氟乙烯氟烷基脱模剂
- [0151] **Tegomer**[®] D3403 = 得自 Degussa-Goldschmidt 的三羟甲基丙烷单乙氧基化物甲基醚
- [0152] THF = 四氢呋喃
- [0153] TMP = 三羟甲基丙烷
- [0154] TPP = 三苯膦
- [0155] 实施例 1
- [0156] 通过在装有温度计、顶部搅拌器和氮气进口的 4 颈烧瓶中混合以下表格中所示组分 1 到 3 制备醇酸 / 不饱和油官能的二元醇。伴随搅拌和在氮气层下, 反应混合物的温度上升到 100°C 到 103°C, 以及在该温度下保持 1 小时。然后将温度提升到 110°C 到 114°C, 并保持另外 1 小时。最后, 将反应混合物提升到 121°C 到 125°C, 并在该温度下保持 2 小时或者直到酸值 < 1.0 (mg/g)。脂肪酸二元醇产物具有琥珀颜色和 23°C 下大约 610cps 的布氏粘度 (20rpm, 3 号转轴) 以及 118.2 的 OH 数。
- [0157]

组分	材料	份数
1	Erisys®GE-23	164.0
2	Pamolyn®380	235.2
3	TPP	3.0

[0158] 实施例 2

[0159] 通过在装有温度计、顶部搅拌器和氮气进口的 4 颈烧瓶中混合以下表格中所示成分的组分 1 到 3 制备醇酸 / 不饱和油官能的二元醇。伴随搅拌和在氮气层下, 反应混合物的温度上升到 100°C 到 103°C, 在该温度下保持 1 小时。然后将温度提升到 110°C 到 114°C, 并保持另外 1 小时。最后, 将反应混合物提升到 121°C 到 125°C, 并在该温度下保持 2 小时或者直到酸值 <1.0 (mg/g)。脂肪酸二元醇产物具有琥珀颜色和 23°C 下大约 1100cps 的布氏粘度 (20rpm, 3 号转轴) 以及 127.6 的 OH 数。

[0160]

组分	材料	份数
1	Erisys®GE-22	287.8
2	Prifac™5981	518.4
3	TPP	6.6

[0161] 实施例 3

[0162] 通过在装有温度计、顶部搅拌器和氮气进口的 4 颈烧瓶中混合以下表格中所示组分 1 到 3 制备酮官能的二元醇。伴随搅拌和在氮气层下, 反应混合物的温度上升到 100°C 到 103°C, 在该温度下保持 1 小时。然后将温度提升到 110°C 到 114°C, 并保持另外 1 小时。最后, 将反应混合物提升到 121°C 到 125°C, 并在该温度下保持 2 小时或者直到酸值 <1.0 (mg/g)。酮二元醇产物具有轻微琥珀颜色和 70°C 下大约 2200cps 的布氏粘度 (20rpm, 4 号转轴) 以及 190.8 的 OH 数。

[0163]

组分	材料	份数
1	Epon®825	245.6
2	Levulinic Acid	158.6
3	TPP	3.1

[0164] 实施例 4

[0165] 通过在装有温度计、顶部搅拌器和气体进口的 4 颈烧瓶中在 60°C 下混合以下编号 1 到 5 的成分制备预聚物。将反应混合物的温度提升到 95°C 到 97°C 并在该温度下保持 2 小时或者直到达到由小样品滴定指示的理论 NCO%。第一阶段完成之后, 然后将温度调节到 72°C 到 74°C 并添加反应物 6 到 8, 将温度保持另外 1.5 小时或者直到达到由小样品滴定指示的理论 NCO%。

[0166]

组分	材料	份数
1	不饱和油官能二醇 (实施例 1 的产物)	6.57
2	Piothane®S-500	26.22
3	NMP	6.04
4	SR507	7.30
5	IPDI	31.78
6	MPEG750	4.21
7	TMP	0.67
8	Lexorez®1405-65	17.17

[0167] 通过在 60°C 到 64°C 下用 27.8 份三乙胺中和上述预聚物,并将中和的预聚物分散在水中,同时使水 / 分散体温度保持在 28°C 以下制备聚氨酯分散体。将分散的预聚物用胍扩链,产生具有低沉降,7.5 的 pH 下粘度为 410cps (25°C 下) 的 52.1% 固含量的聚氨酯分散体。

[0168] 实施例 5

[0169] 通过在装有温度计、顶部搅拌器和气体进口的 4 颈烧瓶中在 60°C 下混合以下反应物 1 到 6 的成分制备预聚物。将反应混合物的温度提升到 95°C 到 97°C 并在该温度下保持 2 小时或者直到达到由小样品滴定指示的理论 NCO%。第一阶段完成之后,然后将温度调节到 72°C 到 74°C 并添加反应物 7 到 10,将温度保持另外 1.5 小时或者直到达到由小样品滴定指示的理论 NCO%。

[0170]

组分	材料	份数
1	酮官能二醇 (实施例 3 的产物)	4.40
2	Piothane®S-500	26.56
3	NMP	5.28
4	苯甲酸苄酯	3.96
5	SR454	3.96
6	IPDI	34.89
7	MPEG750	4.39
8	TMP	0.79
9	DMPA	0.78
10	Lexorez®1405-65	15.00

[0171] 通过在 60°C 到 64°C 下用 36.7 份三乙胺中和上述预聚物,并将中和的预聚物分散在水中,同时使水 / 分散体温度保持在 28°C 以下制备聚氨酯分散体。将分散的预聚物用胍扩链,产生具有低沉降、7.8 的 pH 下粘度为 540cps (25°C 下) 的 48% 固含量的聚氨酯分散体。向该分散体中加入己二酸二酰胍 (ADH),使经由羰基 / 酮官能的二元醇引入聚合物的羰基 / 酮基之间可以发生自交联。

[0172] 实施例 6

[0173] 通过在装有温度计、顶部搅拌器和氮气进口的 4 颈烧瓶中在 60°C 下混合以下组分 1 至 6 的成分制备预聚物。将反应混合物的温度提升到 92°C 到 95°C 并在该温度下保持 2 小时或者直到达到由小样品滴定指示的理论 NCO%。第一阶段完成之后,然后将温度调节到 72°C 到 74°C 并添加组分 7,将温度保持另外 1.5 小时或者直到达到由小样品滴定指示的理论 NCO%。

[0174]

组分	材料	份数
1	不饱和油官能二醇 (实施例 2 的产物)	6.60
2	Piothane®S-500	26.37
3	Tegomer®D3403	3.78
4	NMP	4.97
5	SR454	9.10
6	IPDI	31.0
7	Lexorez®1405-65	18.18

[0175] 通过在 60°C 到 64°C 下用 11.9 份三乙胺中和上述预聚物,并将中和的预聚物分散在水中,同时使水 / 分散体温度保持在 28°C 以下制备聚氨酯分散体。将分散的预聚物用肼扩链,产生具有低沉降、7.3 的 pH 下的 25°C 下的 420cps 的布氏粘度 (20rpm, 3 号转轴) 的 51.5% 固相聚氨酯分散体。

[0176] 实施例 7

[0177] 通过在装有温度计、顶部搅拌器和氮气进口的 4 颈烧瓶中在 60°C 下混合以下组分 1 至 7 的成分制备预聚物。将反应混合物的温度提升到 92°C 到 95°C 并在该温度下保持 2 小时或者直到达到由小样品滴定指示的理论 NCO%。第一阶段完成之后,然后将温度调节到 72°C 到 74°C 并添加编号 8,将温度保持另外 1.5 小时或者直到达到由小样品滴定指示的理论 NCO%。

[0178]

组分	材料	份数
1	不饱和油官能二醇 (实施例 2 的产物)	6.58
2	Piothane®S-500	26.33
3	Tegomer®D3403	3.79
4	NMP	4.96
5	SR454	4.53
6	苯甲酸苄酯	4.53
7	IPDI	31.13
8	Lexorez®1405-65	18.15

[0179] 通过在 60°C 到 64°C 下用 16.7 份三乙胺中和上述预聚物,并将中和的预聚物分散在水中,同时使水 / 分散体温度保持在 28°C 以下制备聚氨酯分散体。将分散的预聚物用肼

扩链,产生具有低沉降、7.4 的 pH 下的 25°C 下布氏粘度 (20rpm,3 号转轴) 为 1200cps 的 50.1% 固相聚氨酯分散体。

[0180] 实施例 8

[0181] 通过在装有温度计、顶部搅拌器和氮气进口的 4 颈烧瓶中在 60°C 下混合以下组分 1 到 6 制备预聚物。将反应混合物的温度提升到 95°C 到 97°C 并在该温度下保持 2 小时或者直到达到由小样品滴定指示的理论 NCO%。第一阶段完成之后,然后将温度调节到 72°C 到 74°C 并添加组分 8,将温度保持另外 1.5 小时或者直到达到由小样品滴定指示的理论 NCO%。

[0182]

组分	材料	份数
1	不饱和油官能二醇 (实施例 1 的产物)	32.5
2	Piothane®S-500	130.0
3	NMP	24.5
4	SR507	41.2
5	Tegomer®D3403	18.7
6	IPDI	153.4
8	Lexorez®1405-65	91.4

[0183] 通过在 60°C 到 64°C 下用 25.7 份三乙胺中和上述预聚物,并将中和的预聚物分散在水中,同时使水 / 分散体温度保持在 28°C 以下制备聚氨酯分散体。将分散的预聚物用肼扩链,产生具有低沉降物,7.7 的 pH 下粘度为 560cps (25°C 下) 的 47.6% 固相聚氨酯分散体。

[0184] 实施例 9

[0185] 通过在装有温度计、顶部搅拌器和氮气进口的 4 颈烧瓶中在 60°C 下混合以下组分 1 到 6 制备预聚物。在预聚物反应介质中不使用阴离子官能的聚合多元醇。在反应器中使用干燥氮气气氛,将反应混合物温度提升到 92°C 到 95°C 并在该温度下保持 2 小时或者达到由小样品滴定指示的理论 NCO%。第一阶段完成之后,然后将温度调节到 82°C 到 85°C 并添加组分 7,将温度保持在 82°C 到 85°C 下另外 1.5 小时或者直到达到由小样品滴定指示的理论 NCO%。

[0186]

组分	材料	份数
1	不饱和油官能二醇 (实施例 2 的产物)	33.2
2	Piothane®S-500	132.7
3	Tegomer®D3403	19.1
4	NMP	23.0
5	SR507	39.0
6	IPDI	180.1
7	DMPA	13.8

[0187] 通过在 60°C 到 64°C 下用 12.5 份三乙胺中和上述预聚物,并将中和的预聚物分散在水中,同时使水 / 分散体温度保持在 28°C 以下制备聚氨酯分散体。将分散的预聚物用肼扩链,产生具有低沉降物、7.8 的 pH 下粘度为 9000cps (25°C 下) 的 48.6% 固相聚聚氨酯分散体。

[0188] 实施例 10

[0189] 通过在装有温度计、顶部搅拌器和氮气进口的 4 颈烧瓶中在 60°C 下混合以下组分 1 到 6 制备预聚物。在聚合介质中不使用活性稀释剂组分。在反应器中使用干燥氮气气氛,将反应混合物温度提升到 78°C 到 80°C 并在该温度下保持 2 小时或者达到由小样品滴定指示的理论 NCO%。

[0190]

组分	材料	份数
1	不饱和油官能二醇(由实施例 2 的方法制备(OH 数 140.0))	43.5
2	Piothane®S-500	130.5
3	Tegomer®D3403	20.9
4	NMP	70.0
5	Lexorez®1405-65	74.8
6	IPDI	152.0

[0191] 通过在 65°C 到 70°C 下用 8.9 份三乙胺中和上述预聚物,并将中和的预聚物分散在水中,同时使水 / 分散体温度保持在 28°C 以下制备聚氨酯分散体。将分散的预聚物用肼扩链,产生具有低沉降物、7.5 的 pH 下粘度为 590cps (25°C 下) 的 47.8% 固相聚聚氨酯分散体。

[0192] 实施例 11

[0193] 由上述实施例中所述聚氨酯分散体配制涂料组合物并流延和固化成为薄膜。然后评价薄膜的溶剂溶胀和耐损性。通过将 100 份实施例 4、8、9 和 10 中得到的聚氨酯分散体置于分开的玻璃容器中制备涂料配制料。然后向每个容器中加入二丙二醇单甲基醚中的醇酸干燥剂(Dapro® 7007, Elementis Specialties Inc., Hightstown, NJ) 的 33wt% 溶液 0.36 份。充分搅拌之后,使每个涂料配制料静置 24 小时,由此制备由每个涂料试样流延的薄膜,用于溶剂溶胀测试和耐损性测试。

[0194] 溶剂溶胀测试步骤

[0195] 通过将 5-6 克每个试样汇集在基材上并牵引“鸟”型刮刀施涂器标准尺(校准到 10 密耳湿厚)通过每个汇集的试样,在涂有脱模剂(Krytox®可印干膜脱模剂)的Mylar®基材上流延每个涂料配制料的薄膜。牵引的薄膜在环境室温下固化 1 周,此时从每个固化薄膜冲下圆形的 1 英寸(25.4mm)直径试样,并浸入溶剂 24 小时。立即测量润湿状态的溶胀薄膜试样的溶剂溶胀直径。结果在下表中示出。

[0196]

聚氨酯分散体 (实施例号)	THF 溶胀 (按 mm 计最终直径)	IPA 溶胀 (按 mm 计最终直径)
4	29.0	39.0
8	29.5	38.5
9(对比例)	29.0(易碎的)	39.0(易碎的)
10(对比例)	31.0(易碎的)	41.0(易碎的)

[0197] 由本发明聚氨酯分散体制备的薄膜尺寸稳定以及触摸时牢固,而根据对比例制备的薄膜是“易碎的”,当用手指轻触时它们立即破碎。

[0198] 损伤测试步骤

[0199] 通过将 5 到 6 克每个试样汇集在基材上并牵引“鸟”型刮刀施涂器标准尺(校准到 5 密耳湿厚)通过每个汇集的试样,在 8.5×11 英寸黑色 Leneta 纸的分开片材上流延每个涂料配制料的薄膜。牵引的薄膜在环境室温下固化以下示出的时间。对每个试样进行一

系列全力 3 指弹动,使指甲边缘可以在 3 个不同位置冲击固化薄膜的表面。然后用实验室薄织物轻微擦拭每个试样,根据以下评级尺度给定耐损性的综合等级:

- [0200] 不良=严重损伤 / 印痕迹
 [0201] 中等=中等损伤 / 印痕迹
 [0202] 良好=轻微损伤 / 印痕迹
 [0203] 很好=很轻微损伤 / 印痕迹
 [0204] 优异=没有显著的损伤 / 印痕迹
 [0205] 等级在下表中示出。
 [0206]

固化时间 (天数)	聚氨酯分散体实施例号		
	4	9 (对比例)	10 (对比例)
3	良好	不良	不良
4	很好	不良	不良
5	很好	不良	不良
7	优异	不良	不良
10	优异	不良	不良
14	优异	不良	中等