[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08G 18/08
C08G 18/12 C08L 75/04
C09D175/04

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99808178.7

[45] 授权公告日 2004 年 4 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1146606C

[22] 申请日 1999.6.22 [21] 申请号 99808178.7
[30] 优先权
[32] 1998. 6.23 [33] US [31] 09/102,803
[86] 国际申请 PCT/US1999/014008 1999.6.22
[87] 国际公布 WO99/67312 英 1999.12.29
[85] 进入国家阶段日期 2001.1.2
[71] 专利权人 晓温 - 威廉姆斯公司
地址 美国俄亥俄州
[72] 发明人 R·R·汤姆科
审查员 秦 艳

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 白益华

权利要求书 1 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 互穿的聚合物网络

[57] 摘要

本发明涉及一种制备具有优良耐溶剂性能并具有膜硬度的涂料组合物的方法，所述涂料组合物含有聚氨酯组分和官能化水性聚合物的互穿网络，其中聚氨酯组分在官能化水性聚合物存在下制备，而且所述聚氨酯组分和水性聚合物通过增链剂直接或间接交联。

ISSN1008-4274

1.一种制备涂料组合物的方法，其包括：

a)制备官能化的聚氨酯预聚物，该预聚物具有异氰酸酯官能团，并含有至少一种选自羟基、乙酰乙酸基、巯基或N-羟甲基的官能团；

b)将该聚氨酯预聚物分散于水中形成聚氨酯预聚物分散液；

c)向该聚氨酯预聚物分散液中加入至少一种官能化的水性聚合物，其中所述官能化的水性聚合物含有至少一种可与所述聚氨酯预聚物的官能团反应的官能团；

d)在所述水性聚合物存在下用增链剂使该聚氨酯预聚物的链增长；和

e)用所述官能化的水性聚合物交联所述的官能化聚氨酯预聚物；

其中所述的水性聚合物含有一旦形成膜并暴露于环境条件时就交联的官能团。

2.如权利要求1所述的方法，其中所述的一旦形成膜并暴露于环境条件时就交联的官能团通过与选自下列的化合物反应而得到：

脂肪胺、烯丙胺、二烯丙胺、乙氧基化的烯丙胺、乙氧基化的烯丙醇、脂肪醇、烯丙醇、三羟甲基丙烷单-和双-烯丙醚、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、用多元醇醇解干性油或干性脂肪酸与多元醇的反应获得的单-和双-甘油酯、含有乙酰乙酸酯的材料、酐官能的干性油、三烷氧基硅烷、环氧官能油、胺官能烷氧基硅烷、异氰酸酯官能烷氧基硅烷和环氧官能烷氧基硅烷。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的聚氨酯预聚物包括含活性氢的成分与异氰酸酯官能的成分的反应产物，所述的含活性氢的成分是选自下列的二醇：

聚酯二醇、二羟基聚醚、聚缩醛二醇、聚酰胺二醇、聚酯聚酰胺二醇、聚(烷撑醚)二醇、聚硫醚二醇、聚碳酸酯二醇、双酚A及其混合物。

互穿的聚合物网络

技术领域

本发明涉及制备水性聚合物的互穿网络的方法和由这种互穿网络制成的涂料组合物。本发明包括将水性聚氨酯组分与官能化的水性聚合物组分共同反应，其中水性聚合物的官能团直接与聚氨酯组分的官能团发生反应，或通过增链剂的官能团间接与聚氨酯组分发生反应。另外，聚氨酯组分与增链剂反应，官能化的水性聚合物组分独立地与增链剂反应，形成互穿的聚合物网络，这里的增链剂可以与同聚氨酯预聚物反应的增链剂相同或不同。由本发明的互穿网络制成的涂料具有优良的耐溶剂性能和膜硬度，而且尤其适用于高性能工业涂料。

背景技术

制备互穿聚合物网络的其他方法包括将可聚合的单体分散于聚氨酯分散液中，接着在聚氨酯存在下该聚合单体。美国专利 4,198,330 揭示了制备稳定的聚合物材料的水分散液的方法，包括：(a)在作为溶剂或稀释剂的可聚合的不饱和稀键单体材料惰性液体存在下制备以异氰酸酯为末端的聚氨酯预聚物；(b)将形成的产物分散于水中；(c)在制成的水分散液中使预聚物的链增长；和(d)使制成的水分散液经受乙烯加成聚合条件，使单体材料原地聚合。可聚合的不饱和稀键单体必须对形成预聚物的反应呈惰性，即它们必须不含可干涉伯异氰酸酯和含活性氢的反应剂或与之反应的基团。因此，该单体应当不含-NCO 基团和含活性氢的基团例如-OH。

美国专利 4,730,021 揭示了制备氨基甲酸乙酯-丙烯酸酯接枝共聚物水分散液的方法，包括：(a)将可聚合的丙烯酸酯与二异氰酸酯反应，制成单丙烯酸酯化的二异氰酸酯加合物；(b)将(a)的加合物和其他的多异氰酸酯与含有至少一个活性氢原子和能够形成盐的基团的有机化合物进行反应以形成预聚物；(c) 中和预聚物并分散于水中，然后立刻增长预聚物的链，获得链增长的丙烯酸酯化的氨基甲酸乙酯聚合物的分散液。

美国专利 5,173,526 揭示了制备聚氨酯聚合物水分散液的方法，包括：(a)

制成含羧基的异氰酸酯末端的聚氨酯预聚物水分散液；(b)向预聚物/单体混合物中加入包括不饱和烯键单体的乙烯基单体成分；(c)向预聚物/单体混合物中加入叔胺；(d)将预聚物/单体混合物分散于水中；(e)将可溶于油的自由基引发剂和增链剂加入到水分散液中；和(f)使乙烯基单体聚合，并通过加热水分散液完成预聚物的链增长。合适的乙烯基单体包括不饱和烯烃、酯和醚，尤其是丙烯酸和甲基丙烯酸的酯、乙烯醇的酯和苯乙烯。

发明内容

本发明包括聚合物网络，这里也称为“互穿的网络”或“IPN”，它含有至少两种组分：聚氨酯组分和官能化的水性聚合物组分，其中聚氨酯组分至少部分是在官能化水性聚合物组分存在下制备的，而且其中水性组分含有这样的官能团，它使聚氨酯组分和水性聚合物组分在原地或直接或间接共反应，或在原地与增链剂反应。另外，聚氨酯和/或水性聚合物组分可以含有一旦施加到基材上就可使它固化或自身交联或与其他组分交联的官能团。

虽然本发明存在许多不同的变化和优选的实施方式，但本发明成功的关键是制备两种组分，水性聚合物组分和聚氨酯组分。在一个实施方式中，将聚氨酯制成中性预聚物，并分散于乳胶聚合物成分中，接着在官能化水性聚合物组分存在下增长链。加入聚氨酯组分或水性聚合物组分两者上的官能团可使组分在制备互穿网络期间原地交联。水性聚合物组分可以含有官能团，例如氨基、羟基或硫醇，以直接与聚氨酯预聚物的异氰酸酯官能反应，或与多异氰酸酯增链剂反应。另外，水性组分可以含有官能团例如异氰酸酯、环氧、乙酰乙酸基、碳酸酯或酐，以便与胺官能的增链剂反应。

由本发明的方法制成的聚合物网络含有两种或多种聚合物和一些接枝共聚物的互穿网络。由本发明方法制成的聚合物网络和含有该聚合物网络的涂料尤其可用作高性能工业涂料，而且能够应用到包括各种金属、木材、混凝土、水泥、砖、塑料、皮革和乙烯基材料的基材上。

发明的详细说明

本发明的组合物是含有聚氨酯组分和至少一种官能化的水性聚合物组分的聚合物体系，其中聚氨酯组分与官能化水性聚合物组分共同反应，制成最终非常完整的聚合物网络，其性能比单组分的纯粹物理混合更好。含有本发明互穿网络的涂料组合物，表现出优良的膜性能，例如改进的耐 MEK 性能、

膜硬度、耐水和碱性和柔韧性。

在一种优选的实施方式中，首先制备以异氰酸酯为末端的聚氨酯预聚物并分散于水中。接着，将聚氨酯预聚物分散液与水性聚合物组分混合，在水性聚合物组分存在下使链增长。水性聚合物组分含有可与聚氨酯预聚物的 NCO 基团或增链剂的官能团反应的官能团。官能化的水性聚合物组分可以含有乳胶聚合物、水可稀释醇酸、醇酸乳液、丙烯酸聚合物、醇酸-丙烯酸桥接聚合物分散液、聚酯乳液、含氟聚合物乳液、聚氨酯-丙烯酸分散液、聚硅氧烷乳液、环氧分散液、环氧-丙烯酸分散液、水可分散或可乳化多异氰酸酯、聚乙烯乳液、聚氨酯分散液和聚酰胺分散液及其混合物。水性聚合物的官能团可以包含胺、羟基、硫醇、异氰酸酯、环氧、酐和/或乙酰乙酸基团。聚氨酯预聚物可以含有异氰酸酯、羟基、乙酰乙酸基、羧基、硫醇或 N-羟甲基官能团。

除了聚氨酯组分和水性聚合物组分的共反应和/或聚氨酯组分和水性组分单独或两者与增链剂的共反应，依赖于每种组分上的官能度，组分在涂料组合物施加到基材上后可以进一步交联(或者单独或共同)。

本发明的组合物可以含有两种或多种官能化的水性组分，例如乳胶和聚硅氧烷乳液。其他的水性聚合物组分可以包含例如乳胶与水可稀释醇酸、或环氧分散液和聚硅氧烷乳液的组合物。

本发明的方法是精细地混合不同的水性聚合物以获得具有不同聚合物有利性能的涂层膜的有效方式。它也是提高不同水性聚合物相容性的有效方式。本发明的方法可制成固体含量高的涂料组合物。

聚氨酯组分

如上所述，聚氨酯组分通常制成分散于水性聚合物组分中预聚物，然后进一步反应形成本发明的最终产物。聚氨酯预聚物优选由主要产生线型预聚物的成分制成，即，由基本为双官能的反应物制成的预聚物。然而，在要求高度交联的情形下也能够制成支化的预聚物。通常首先将含活性氢的成分与异氰酸酯官能的材料反应，来制成本发明的聚氨酯预聚物组分。异氰酸酯官能的材料优选选自芳香族、脂环族或脂肪族异氰酸酯的双异氰酸酯官能的材料。合适的异氰酸酯的例子包括 1,6-己二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、4,4'-

二环己基甲烷二异氰酸酯、对-苯二亚甲基二异氰酸酯、间-1,1,3,3-四甲代苯二亚甲基二异氰酸酯及其混合物。可以使用少量的三官能异氰酸酯例如异氰脲酸酯或缩二脲形式的己二异氰酸酯的三聚体和异佛尔酮二异氰酸酯三聚体。

异氰酸酯官能的材料最优选选自 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、间-1,1,3,3-四甲代苯二亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯及其混合物的二异氰酸酯。最优选 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯和间-1,1,3,3-四甲代苯二亚甲基二异氰酸酯的混合物。当包含带有活性氢的材料时，低百分率的异氰酸酯官能材料可以具有大于 2 的官能度，然而，由于交联效应和中间体与最终产物两者的支化，这种异氰酸酯成分的较大百分率是不能接受的。当使用两种或多种异氰酸酯的混合物时，由各个异氰酸酯贡献的 NCO 当量比并不关键。

可与异氰酸酯反应的含活性氢的成分优选对于异氰酸酯基团是双官能，即通过 Zerewitinoff 方法确定，它们含有两个活性氢原子。活性氢包括与氧、氮或硫连接的氢原子，由此，有用的化合物包括含有-OH、-SH、-NH、$-NH_2$ 中的至少两个基团的化合物。含有活性氢的成分优选选自聚酯二醇、二羟基聚醚、聚缩醛二醇、聚酰胺二醇、聚酯聚酰胺二醇、聚(烷撑醚)二醇、聚硫醚二醇和聚碳酸酯二醇的二醇。

合适的二羟基聚醚是例如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或四氢呋喃的缩聚物，和它们的共聚物、接枝或嵌段共聚物，例如混合的环氧乙烷、环氧丙烷的缩聚物，和烯烃在高压下与上述烯化氧缩聚物反应的接枝共聚物。合适的聚醚是通过上述烯化氧与多元醇例如乙二醇、1,2-丙二醇和 1,4-丁二醇缩聚而制成。

合适的聚酯二醇、聚酯酰胺二醇和聚酰胺二醇优选是饱和的，并且例如由饱和或不饱和多元羧酸与饱和或不饱和多元醇反应而获得的。用来制备这些化合物的合适羧酸包括例如己二酸、丁二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸和马来酸。用来制备聚酯二醇的合适的多元醇包括例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、己二醇和三羟甲基丙烷。用来制备聚酯酰胺二醇的合适的氨基醇是例如乙醇胺。用来制备聚酯酰胺二醇和聚酰胺二醇的合适的二胺是例如乙二胺和己二胺。

合适的聚缩醛能够例如由 1,4-丁二醇或己二醇和甲醛制备。合适的聚硫

醚二醇能够例如通过硫二甘醇与环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或四氢呋喃的缩聚来制备。

另外有用的二醇包括双酚 A、聚丁二烯基二醇、聚硅氧烷基二醇和氟化二醇及其混合物。除了上述多元醇，化合物例如二胺、氨基醇和硫醇也是有用的。

最优选的含有活性氢的双官能原料是(1)由饱和和不饱和二元醇例如乙二醇、丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,4-丁烯二醇、1,6-己二醇、呋喃二甲醇和环己烷二甲醇与饱和和不饱和多元羧酸例如马来酸、富马酸、衣康酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、二聚体酸等形成的聚酯二醇，与(2)含有亲水性基团的二醇的混合物。

该聚酯二醇的一种优选物是 Rucoflex™ 1015-120(基于新戊二醇、己二醇和己二酸的聚酯二醇的混合物，购自 Ruco Polymer Corporation)。尤其优选的含有亲水性基团的二醇是二羟甲基丙酸。使用时，所述两种二醇的存在量优选以百分比表示，使 Rucoflex™ 材料贡献出材料总量的 OH 官能度的约 30-70%。如下面的实施例所述，优选的实施方式包含 Rucoflex™ 1015-120、三羟甲基丙烷、二羟甲基丙酸和环己烷二甲醇。

虽然优选使用含有活性氢的双官能化合物，但也可以使用少量的三-和更高官能度的化合物。这种较高官能度的化合物的例子包括三羟甲基丙烷、季戊四醇、聚酯三醇和聚醚三醇。大量的该官能度较高的化合物将在溶液中形成高度的交联、非线型预聚物。

在一个优选的实施方式中，聚氨酯组分含有至少一种一旦组合物施加到基材上并暴露于与通常的自然干燥漆相关的外界空气干燥条件就能使聚氨酯组分进一步交联(以自动氧化方式或其他方式)的官能团。为了烘烤工业饰面，合适的交联剂例如能够与上述基团反应的甲氧基三聚氰胺、嵌段异氰酸酯、噁唑啉和其他交联剂，都能够包含于涂料组合物中。对于两元体系，能够与上述基团反应的交联剂例如氮丙啶、碳化二亚胺、多异氰酸酯、环氧硅烷和其他交联剂可以包含于涂料组合物中。

在制备异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物期间，优选的含有活性氢的材料总量与异氰酸酯的比例应当使异氰酸酯官能度比活性氢官能度过量。NCO 与总活性氢的摩尔当量比应当优选为约 1.01:1-2.0:1，更优选约为 1.01:1-1.7:1。

为了制备羟基官能的聚氨酯预聚物，应当使羟基官能度对异氰酸酯官能度过量。

任选地，反应期间催化剂例如二月桂酸二丁基锡、辛酸锡等的优选含量约高达 0.06%，优选约为 0.01-0.04%(重量)(以含活性氢的成分和二异氰酸酯的固体总量为基准)。

为了保证聚氨酯预聚物可分散于水性介质例如乳胶介质，可将可电离的侧基加入预聚物上，然后电离。有用的可电离基团包括在聚合物主链旁边的侧基例如羧酸基、磺酸基、硫酸基、膦酸基和/或磷酸基的基团。优选由带有羧基的含有活性氢的成分制备聚氨酯预聚物而获得的羧酸酯基团。 有用的是例如含有羧基的二醇、二胺和双官能硫醇。优选的含有羧基官能活性氢的成分是二羟甲基丙酸。聚氨酯预聚物必须含有足量的可通过中和进行电离以赋予聚氨酯预聚物可分散性的羧基。优选约 1-10%(重量)的聚氨酯预聚物固体由带有可电离基团的含有活性氢的成分提供。

通过将预聚物与含有叔胺的水混合，可使聚氨酯预聚物的可电离基团发生转换。可使用的叔胺包括三乙胺、三甲胺、三异丙胺、三丁胺、三亚乙基二胺、N,N-二甲基-环己胺、N,N-二甲基硬脂胺、N,N-二甲基苯胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、N-甲基哌嗪、N-甲基吡咯烷、N,N-二甲基-乙醇胺、N,N-二乙基-乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、二甲基氨基丙醇、2-甲氧基乙基二甲基胺、N-羟乙基哌嗪、5-二乙氨基-2-戊酮及其混合物和分散体。叔胺的加入量应当足以使存在于溶液中的至少约 90%的离子基团中和。叔胺的加入量优选足以使 100%的离子基团中和。可以使用其他的弱碱，来中和离子基团，但优选叔胺，因为它们不与预聚物的游离异氰酸酯基团反应。

聚氨酯预聚物的制备一般这样实施：向反应器内加入带有催化剂的含有活性氢的成分，将反应物加热到约 85-100℃的温度，并在一定期间内优选约 0.5-1.5 小时的期间内连续或分批加入异氰酸酯官能的材料。任选含有一种溶剂，例如 N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、甲基乙基酮、甲苯及其混合物，含量高达反应器内材料总重量的约 20%(重量)。加完异氰酸酯材料之后，将反应器内温度保持于约 85-100℃约 3-4.5 小时。残留的异氰酸酯百分比可以由本行业内任何已知方法测量。此时，根据本发明，形成了聚氨酯预聚物，并准备进一步反应。

将预聚物分散于含有可中和预聚物的离子基团的叔胺例如三乙胺的水

中。一旦聚氨酯分散于水中，分散体就可用于与水性聚合物组分掺和。

聚氨酯预聚物与水性聚合物组分的总重量比通常约为 1:99-99:1，优选约 1:4-1:1。

为了使聚氨酯预聚物的链增长，可以使用能够增长聚氨酯预聚物链的官能化合物，例如多醇、氨基醇、伯或仲脂肪族、脂环族、芳香族或杂环胺或二胺、氨、胺官能的聚硅氧烷或胺官能的硅烷、可分散于水或可乳化于水的多异氰酸酯、聚醛或环氧硅烷。优选可溶于水的增链剂。合适增链剂的例子包括乙二胺、丙二胺、丁二胺、己二胺、环己二胺、哌嗪、2-甲基哌嗪、异佛尔酮二胺、苯二胺、甲苯二胺、亚二甲苯基二胺、肼、二甲基肼、己二酸二酰肼、单-和二氨基烷氧基硅烷、乙二醇、二-、三-和四-乙二醇、丙烷 1,2-二醇、丙烷 1,3-二醇、新戊二醇及其混合物、等价物等，通常以足以与高达残留 NCO 官能度理论量的至少 90%的用量加入聚氨酯增链剂的组合物中。如果聚氨酯预聚物是羟基、巯基、N-羟甲基或乙酰乙酸官能的，那么水可分散多异氰酸酯就能够用作增链剂。官能度大于 2 的增链剂例如二亚乙基三胺也能够包括在内，但应当限制为少量，以避免形成高度交联的组合物。

如上所述，聚氨酯预聚物的分散介质优选随后要加入水性聚合物组分的水。它可以是水性聚合物组分和附加水的混合物。

聚氨酯结构的变化

在一个实施方式中，本发明的聚氨酯组分含有使它在施加到基材上暴露于与通常的建筑物用漆和涂料相关的外界空气固化条件时就能够以自动氧化方式固化的成分。在一个实施方式中，在制备聚氨酯预聚物期间或之后，但在预聚物在水性聚合物组分中增长链之前，可以将附着于聚氨酯主链的成分加入预聚物组分中。所述成分中的每一种都可直接与聚氨酯主链反应，然而在增长链过程中，保持不反应，而且在最终产物的正常储藏阶段也保持不反应。但是一旦施加产物到基材上并暴露于与通常的房屋自然干燥漆相关的干燥条件，这些加入的官能团就能够使聚氨酯组分以自动氧化方式固化。可产生所述应用后交联的优选成分包括对于异氰酸酯为单官能或双官能的含有活性氢的成分。这些含有活性氢的材料部分包括脂肪胺、烯丙胺、二烯丙胺、乙氧化烯丙胺、乙氧化烯丙醇、脂肪醇、烯丙醇、三羟甲基丙烷单-和双-烯丙醚、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、用多元醇醇解干性油或干性脂肪

酸与多元醇的反应获得的单-和双-甘油酯、含有乙酰乙酸酯的材料例如三羟甲基丙烷与乙酰乙酸叔丁酯的加成物、由与乙酰乙酸叔丁酯或双烯酮的反应直接将乙酰乙酸酯官能度引入到聚氨酯预聚物的产物、和主链与酐官能干性油的反应产物。

通过缩合机理固化的后交联官能度也可以例如通过异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物与胺官能的二-或三-烷氧基硅烷、二胺官能的二-或三-烷氧基硅烷、异氰酸酯官能的二-或三-烷氧基硅烷或环氧官能的二-或三-烷氧基硅烷的反应，加入到聚氨酯聚合物主链上。也可以通过聚氨酯预聚物与己二酸二酰肼和甲醛的反应制备后交联官能度。

此外，聚氨酯预聚物也可以通过在增长链阶段引入环氧官能油、酐官能油、环氧官能二-或三-烷氧基硅烷、或胺或二胺官能二-或三-烷氧基硅烷，改性为包含后交联官能度。氨基塑料交联剂例如六甲氧基蜜胺或含有高含量N-羟甲基或亚氨基基团的交联剂可以在链增长步骤中加入，通过缩合产生交联。

水性聚合物组分

适用作本发明的官能化水性聚合物组分的是含有可与聚氨酯预聚物或多胺、多元醇、多异氰酸酯或多酐增链剂的异氰酸酯、羟基、N-羟甲基、硫醇或乙酰乙酸官能度、和预聚物上的羧基和任何其他官能团反应的官能团的水性聚合物。这种水性聚合物包括乳胶乳液、丙烯酸聚合物、聚酯乳液、水可稀释的醇酸聚合物、醇酸乳液、醇酸-丙烯酸桥接的聚合物分散液、含氟聚合物乳液、聚硅氧烷乳液、环氧分散液、环氧-丙烯酸分散液、水可分散或可乳化多异氰酸酯、聚乙烯乳液、聚丙烯乳液、聚氨酯分散液、聚酰胺分散液和聚氨酯-丙烯酸分散液。这些水性聚合物可以含有胺、羟基和/或硫醇官能团，与异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物或水可分散多异氰酸酯增链剂的异氰酸酯官能团反应。水性聚合物也可以含有与羟基官能聚氨酯预聚物的羟基官能团反应的异氰酸酯或酐官能团。另外，这些水性聚合物也可以含有可与增链剂的胺或羟基官能团反应的异氰酸酯、环氧或乙酰乙酸酯基团，形成每个网络的彼此紧密相连的交联聚合物链，或通过增链剂彼此间接交联或与聚氨酯组分间接交联。

用于本发明的水性聚合物是常规的乳胶组合物，它含有胺、羟基或硫醇官能，可使乳胶与聚氨酯预聚物的异氰酸酯官能直接交联。如果聚氨酯预聚

物是羟基官能，那么乳胶可以含有异氰酸酯或酐官能，可与聚氨酯预聚物的羟基基团反应。另外，乳胶也可以含有可与聚氨酯预聚物的羧基反应的异氰酸酯或环氧官能。官能乳胶也可以通过与增链剂的官能团反应而与聚氨酯预聚物间接交联。这种有用的乳胶包括含有可以与增链剂的胺基反应的异氰酸酯、环氧或乙酰乙酸酯、碳酸酯或酐官能度的乳胶。

常规的乳胶聚合物是采用表面活性剂和可溶于水的引发剂将至少一种不饱和烯键单体在水中聚合而制得。不饱和烯键单体一般包括乙烯基单体、丙烯酸单体、烯丙基单体、丙烯酰胺单体和单-和不饱和二羧酸。乙烯基酯包括乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、异丙基乙酸乙烯酯、新(neodeconate)乙烯酯和相似的乙烯酯，卤乙烯包括氯乙烯、氟乙烯和 1,1-二氯乙烯，乙烯基芳族烃包括苯乙烯、α-甲基苯乙烯和相似的低级烷基苯乙烯。丙烯酸单体包括这样的单体：例如带有含有 1-12 碳原子的烷基酯部分的丙烯酸或甲基丙烯酸的低级烷基酯、和丙烯酸和甲基丙烯酸的芳族衍生物。有用的丙烯酸单体包括例如丙烯酸和甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸丙酯和甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸 2-乙基己酯和甲基丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸环己酯和甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸癸酯和甲基丙烯酸癸酯、丙烯酸异癸酯和甲基丙烯酸异癸酯、丙烯酸苄酯和甲基丙烯酸苄酯。乳胶组合物的制备是在漆和涂料行业内所熟知的。用于配制乳胶聚合物的任何已知的自由基乳液聚合技术都能够用于本发明中。

加入异佛尔酮二异氰酸酯与丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸羟乙酯，或加入4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯或间-1,1,3,3-四甲代苯二亚甲基二异氰酸酯与丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸羟乙酯，就能够制备异氰酸酯官能的单体。异氰酸酯官能的单体的例子包括间-异丙烯基-α,α-二甲基异氰酸酯(m-TMI)、对-异丙烯基-α,α-二甲基苄基异氰酸酯(p-TMI)和甲基丙烯酸异氰酸基乙酯。异氰酸酯官能的乳胶通过异氰酸酯官能单体与其他标准的丙烯酸或乙烯基丙烯酸乳胶成分的反应而制得。

环氧官能的乳胶能够由包括丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯、N-缩水甘油基丙烯酰胺和烯丙基缩水甘油基醚的单体制成。乙酰乙酸官能乳胶包括含有甲基丙烯酸乙酰乙酸基乙酯、丙烯酸乙酰乙酸基乙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酸基丙酯、乙酰乙酸烯丙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酸基丁酯、甲

基丙烯酸 2,3-二(乙酰乙酸基)丙酯和 N-乙酰乙酰基丙烯酰胺。

羟基官能的乳胶能够由可聚合的单体例如烯丙醇和丙烯酸羟基烷基酯和甲基丙烯酸羟基烷基酯制成，包括例如丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯和甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯和甲基丙烯酸羟丁酯及其混合物。

碳酸酯和酐官能的乳胶能够由碳酸和马来酸酐的乙烯酯或烯丙酯制成。

与聚氨酯组分一样，水性聚合物组分可以含有在涂料组合物施加到基材上之后发生固化的官能度。这种应用后交联官能度包括上面所列的作为聚氨酯结构的变化的官能度。

涂料配方

一旦分散入分散介质，组合物就能够用通常用于配制漆和涂料的其他标准成分进行改性。例如，本发明的分散体可以与其他成分例如颜料、填料、分散剂、表面活性剂、着色剂、石蜡、蜡状物、紫外光稳定剂、流动调节剂、防霉剂、杀菌剂、杀真菌剂和其它常规添加剂混合。当使用时，着色剂和颜料分散体一般的加入量约高达组合物总体积的 15%。

具体实施方式

下面的实施例说明了制备本发明组合物的方法。它们也说明了代表性的聚氨酯组分和代表性的官能化水性聚合物组分的制备。这些实施例只是能够制成的配制物的代表，并不限制本发明的范围。

实施例 1

乙酰乙酸酯-环氧官能的乳胶

采用标准的聚合技术制备乙酰乙酸酯-环氧官能乳胶，制备方式为首先向容器内加入 400 克水、2.8 克碳酸钠和 3.3 克表面活性剂(购自 Rhone-Poulenc 的 Rhodapex CO436)，并升高温度至 62℃。制备下列成分的预制乳液，然后在约 3 小时的期间内滴加：480 克水、32.74 克 Rhodapex CO436 表面活性剂、49.42 克 Igepal CA897 表面活性剂(购自 Rhone-Poulenc)、1031.2 克丙烯酸丁酯、621.0 克甲基丙烯酸甲酯、197.4 克甲基丙烯酸乙酰乙酸基乙酯、77.81 克甲基丙烯酸缩水甘油酯、39.72 克 50%(重量)的含脲基的丙烯酸酯单体固

体(购自 Rohm Tech 的 R-6852)和 3.01 克月桂基硫醇。

在 3.5 小时内加入由 5.01 克过硫酸铵在 180 克水中的溶液组成的引发剂第二次进料。在 4 小时内向容器内加入由 5.01 克偏亚硫酸氢钠在 180 克水中的第三次进料。之后，维持反应 20 分钟，接着，在 30 分钟内在 55℃下用总共 2.74 克叔丁基过氧化物(70 重量%的水溶液)在 30.0 克水中的溶液和 1.92 克偏亚硫酸氢钠在 30.0 克水中的溶液使反应进行得更完全。将内容物额外保持 20 分钟。

实施例 2

采用实施例 1 的乳胶制备互穿网络

具有氮气层的反应容器内装有 35.0 克 N-甲基吡咯烷酮、180.0 克 Rucoflex™ 1015-120 聚酯二醇混合物、25.0 克二羟甲基丙酸、6.0 克三羟甲基丙烷、10.0 克 1,4-环己烷二甲醇和约 1.0 克二月桂酸二丁基锡(在 N-甲基吡咯烷酮中的 10%的溶液)。搅拌容器内反应物，使温度升至约 90℃。接着，开始在 30 分钟内加入 146.52 克间-1,1,3,3-四甲代苯二亚甲基二异氰酸酯(m-TMXDI)和 74.74 克 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯。维持容器内的反应达 3.5-4 小时，或者直至达到理论异氰酸酯值，然后在 15 分钟内加入 17.88 克大豆伯胺(购自 Witco 的 Kemamine P997)。接着在这样的条件下维持反应 30 分钟，以形成聚氨酯预聚物。将 17.88 克三乙胺加入到聚氨酯预聚物中，然后将预聚物加入到含有 528.0 克水的容器内并良好地分散。然后向容器内加入 770.78 克实施例 1 乙酰乙酸基-环氧官能的乳胶，额外继续搅拌约 4 分钟，之后在保持分散液冷却的同时，在约 5 分钟内向容器内加入 22.68 克乙二胺在 35 克水中的溶液以使预聚物链增长。然后，将容器内的内容物额外分散 45 分钟。所形成的互穿网络含有 50%(重量)的固体。聚氨酯和乳胶两者都具有施用后交联基团。

实施例 3

异氰酸酯官能的乳胶

采用标准的聚合技术制备异氰酸酯官能乳胶，制备方式为首先向容器内加入 960 克水、 3.0 克碳酸钠。将容器内容物的温度升高至 40℃，在 5 小时的期间内滴加下面单体的混合物：493.90 克甲基丙烯酸甲酯、576.28 克丙烯

酸丁酯、246.95 克丙烯酸 2-乙基己酯、246.95 克甲基丙烯酸异丁酯、66.86 克 m-TMI(购自 Cytec Industries 的异氰酸酯官能单体)32.93 克含脲基的丙烯酸酯单体(购自 Rohm Tech 的 R-6852)。在 5.5 小时内加入由 3.95 克过硫酸钠、260 克附加水、35.79 克十二(docecyl)烷基苯磺酸钠(购自 Alcolac. Inc. 的 Siponate DS4)和 60.37 克十二烷基磷酸钠(购自 Rhone-Poulenc 的 Sipon UB)表面活性剂组成的第二次进料。同时，在 6 小时内向容器内加入 3.8 克甲醛次硫酸钠(SFS)在 260 克水中混合物组成的第三次进料。加完三种次进料之后，在 40℃额外维持容器内的反应 20 分钟，接着，用 2.35 克叔丁基过氧化物在 25.0 克水中的溶液和 1.6 克 SFS 在 25.0 克水中的溶液进行得更完全。

实施例 4

采用实施例 3 的乳胶制备互穿网络

具有氮气层的反应容器内装有 40.0 克 N-甲基吡咯烷酮、180.0 克 Rucoflex™ 1015-120 聚酯二醇混合物、24.0 克二羟甲基丙酸、4.0 克三羟甲基丙烷、10.0 克 1,4-环己烷二甲醇和约 1.0 克二月桂酸二丁基锡(在 N-甲基吡咯烷酮中的 10%的溶液)。搅拌容器内反应物，使温度升至约 92℃。接着，开始在 30 分钟内加入 140.54 克间-1,1,3,3-四甲代苯二亚甲基二异氰酸酯(m-TMXDI)和 69.62 克 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯。维持容器内的反应达 3.5-4 小时，或者直至达到理论异氰酸酯值，以形成聚氨酯预聚物。向聚氨酯预聚物中加入 17.16 克三乙胺，然后将预聚物加入到含有 592.89 克水的容器内并良好地分散。向容器内加入 2569.14 克实施例 3 的异氰酸酯官能的乳胶。额外继续搅拌约 4 分钟，之后在保持分散液冷却的同时，在约 5 分钟内向容器内加入 25.02 克乙二胺在 25 克水中的溶液以使预聚物链增长。然后，将容器内的内容物额外分散 45 分钟。所形成的互穿网络含有 47%(重量)的固体。

实施例 5

乙酰乙酸酯官能乳胶

采用标准的聚合技术制备乙酰乙酸酯官能乳胶，制备方式为首先向容器内加入460克水、2.8克碳酸钠、3.20克EP-120表面活性剂(购自Rhone-Poulenc)和 1.92 克 Igepal CA897 表面活性剂，并升高温度至 60℃。制备下列成分的预制乳液，然后在约 3 小时的期间内滴加：480 克水、70.36 克 EP 120 表面

活性剂、50.08 克 Igepal CA897 表面活性剂、5.12 克 28%的氨水溶液、1036.26 克丙烯酸丁酯、671.65 克甲基丙烯酸甲酯、153.41 克甲基丙烯酸乙酰乙酸基乙酯、38.81 克甲基丙烯酸、38.21 克含脲基的丙烯酸酯单体(购自 Rohm Tech 的 R-6852)和 2.98 克月桂基硫醇。

在 3.5 小时内加入由 4.94 克过硫酸铵在 140 克水中的溶液组成的第二次进料。在约 4 小时内向容器内加入 4.94 克偏亚硫酸氢钠在 140 克水中的第三次进料。之后，维持反应 20 分钟，接着，在 30 分钟内用总共 2.71 克叔丁基过氧化物(70 重量%的水溶液)在 20.0 克水中的溶液和 1.9 克偏亚硫酸氢钠在 20.0 克水中的溶液进行得更完全。将内容物保持 20 分钟。

实施例 6

采用实施例 5 的乳胶制备互穿网络

具有氮气层的反应容器内装有 33.75 克 N-甲基吡咯烷酮、180.0 克 Rucoflex™ 1015-120 聚酯二醇混合物、25.0 克二羟甲基丙酸、6.0 克三羟甲基丙烷、10.0 克 1,4-环己烷二甲醇和约 1.0 克二月桂酸二丁基锡(在 N-甲基吡咯烷酮中的 10%的溶液)。搅拌容器内反应物，使温度升至约 90℃。接着，开始在 30 分钟内加入 146.52 克间-1,1,3,3-四甲代苯二亚甲基二异氰酸酯(m-TMXDI)和 74.86 克 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯。维持容器内的反应达 3.5-4 小时，或者直至达到理论异氰酸酯值，然后在 15 分钟内加入 12.5 克大豆伯胺(购自 Witco 的 Kemamine P997)。在这些条件下维持反应约 60 分钟，以形成聚氨酯预聚物。向聚氨酯预聚物中加入 17.88 克三乙胺，然后将预聚物加入到含有 521.5 克水的容器内并良好地分散。向容器内加入 777.57 克实施例 5 的乙酰乙酸酯官能的乳胶。额外继续搅拌约 4 分钟，之后在保持分散液冷却的同时，在约 5 分钟内向容器内加入 19.6 克乙二胺在 35 克水中的溶液以使预聚物链增长。然后，将容器内的内容物额外分散 45 分钟。所形成的互穿网络含有 50%(重量)的固体。聚氨酯和乳胶两者都具有施用后交联的基团。

实施例 7

环氧-异氰酸酯官能的乳胶

采用标准的聚合技术制备环氧-异氰酸酯官能的乳胶，制备方式为首先向

容器内加入 981.0 克水、6.89 克十二烷基苯二磺酸钠表面活性剂(购自 Rhone-Poulenc 的 Rhodocal DSB)、14.14 克 Dowfax 8390 表面活性剂和 3.0 克碳酸钠。接着升高温度至 40℃，然后在约 3 小时的期间内滴加下列单体的混合物：920 克丙烯酸丁酯、685.6 克甲基丙烯酸甲酯、91.0 克甲基丙烯酸缩水甘油酯、37.0 克含脲基的丙烯酸酯单体(购自 Rohm Tech 的 R-6852)、18.0 甲基丙烯酸、40.0 克 m-TMI、购自 Cytec Industires 的异氰酸酯官能单体、和 0.9 克月桂基硫醇。

在 3.5 小时内加入由 55.75 克 Dowfax 8390 表面活性剂、39.42 克 Rhodacal DSB 表面活性剂、270 克水和 5.0 克过硫酸钠组成的第二次进料。在约 4 小时内向容器内加入 2.5 克甲醛次硫酸钠(SFS)和痕量硫酸亚铁在 270 克水中的第三次进料。之后，维持反应 20 分钟，接着，在 30 分钟内用总共 2.42 克叔丁基过氧化物(70 重量%的水溶液)在 30.0 克水中的溶液和 1.6 SFS 在 30.0 克水中的溶液进行得更完全。将内容物额外保持 20 分钟。

实施例 8

采用实施例 7 的乳胶制备互穿网络

具有氮气层的反应容器内装有 50.0 克 N-甲基吡咯烷酮、160.0 克 Rucoflex™ 1015-120 聚酯二醇混合物、25.0 克二羟甲基丙酸、7.5 克三羟甲基丙烷、10.0 克 1,4-环己烷二甲醇和约 1.0 克二月桂酸二丁基锡(在 N-甲基吡咯烷酮中的 10%的溶液)。搅拌容器内反应物，使温度升至约 92℃。接着，开始在 30 分钟内加入 170.94 克间-1,1,3,3-四甲代苯二亚甲基二异氰酸酯(m-TMXDI)和 69.62 克 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯。维持容器内的反应达 3.5-4 小时，或者直至达到理论异氰酸酯值，然后在 15 分钟内加入 10.0 克大豆伯胺(购自 Witco 的 Adogen 115D)。然后向容器内加入 10.0 克丙烯酸羟乙酯和 5.0 克氨基丙基三乙氧基硅烷，在这些条件下维持反应约 60 分钟，形成聚氨酯预聚物。

将聚氨酯预聚物加入含有 834.47 克水和 18.0 克三乙胺的容器内，并良好地分散。将 2700.34 克实施例 7 的环氧-异氰酸酯官能乳胶加入容器内。再继续搅拌约 4 分钟，之后在保持分散液冷却的同时，在约 5 分钟内向容器内加入 35.43 克乙二胺在 40 克水中的溶液以使预聚物链增长。然后，将容器内的内容物额外分散 45 分钟。所形成的互穿网络含有 46%(重量)的固体。聚氨

酯具有后交联基团。

实施例 9

乙酰乙酸酯-异氰酸酯-环氧官能的乳胶

采用标准的聚合技术制备乙酰乙酸酯-异氰酸酯官能的乳胶，制备方式为首先向容器内加入 545.0 克水、5.0 克十二烷基苯二磺酸钠表面活性剂(购自 Rhone-Poulenc 的 Rhodocal DSB)、10.0 克 Dowfax 8390 表面活性剂和 1.5 克碳酸钠，并升高温度至 40℃。然后在约 3 小时的期间内滴加下列单体的混合物：392.0 克丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基已酯、392.0 克甲基丙烯酸甲酯、105.0 克甲基丙烯酸乙酰乙酸基乙酯、56.0 克甲基丙烯酸缩水甘油酯、23.0 克含脲基的丙烯酸酯单体(购自 Rohm Tech 的 R-6852)、10.8 甲基丙烯酸、45.0 克 m-TMI、和 0.6 克月桂基硫醇。

在 3.5 小时内加入由 40.0 克 Dowfax 8390 表面活性剂、27.6 克 Rhodacal DSB 表面活性剂、210 克水和 3.1 克过硫酸钠组成的第二次进料。在约 4 小时内向容器内加入 2.9 克甲醛次硫酸钠(SFS)和痕量硫酸亚铁在 210 克水中的第三次进料。之后，维持反应 20 分钟，接着，在 30 分钟内用 1.6 克叔丁基过氧化物(70 重量%的水溶液)在 25.0 克水中的溶液和 1.0 SFS 在 25.0 克水中的溶液进行得更完全。将内容物额外保持 20 分钟。

实施例 10

采用实施例 9 的乳胶制备互穿网络

具有氮气层的反应容器内装有 50.0 克 N-甲基吡咯烷酮、160.0 克 Rucoflex™ 1015-120 聚酯二醇混合物、25.0 克二羟甲基丙酸、7.5 克三羟甲基丙烷、10.0 克 1,4-环已烷二甲醇和约 1.0 克二月桂酸二丁基锡(在 N-甲基吡咯烷酮中的 10%的溶液)。搅拌容器内反应物，使温度升至约 92℃。接着，开始在 30 分钟内加入 170.94 克间-1,1,3,3-四甲代苯二亚甲基二异氰酸酯(m-TMXDI)和 69.62 克 4,4'-二环已基甲烷二异氰酸酯。维持容器内的反应达 3.5-4 小时，或者直至达到理论异氰酸酯值，然后在 15 分钟内加入 10.0 克大豆伯胺(购自 Witco 的 Adogen 115D)。然后向容器内加入 10.0 克丙烯酸羟乙酯和 5.0 克氨基丙基三乙氧基硅烷，在这些条件下维持反应约 60 分钟，形成聚氨酯预聚物。

将聚氨酯预聚物加入含有 440.06 克水和 18.8 克三乙胺的容器内，并良好地分散。将 940.63 克实施例 9 的乙酰乙酸酯-异氰酸酯-环氧官能乳胶加入容器内。额外继续搅拌约 4 分钟，之后在保持分散液冷却的同时，在约 5 分钟内向容器内加入 28.43 克乙二胺在 30 克水中的溶液以使预聚物链增长。然后，将容器内的内容物额外分散 45 分钟。所形成的互穿网络含有 47%(重量)的固体。乳胶具有施用后交联基团。

实施例 11

乙酰乙酸酯-异氰酸酯官能的乳胶

采用标准的聚合技术制备乙酰乙酸酯-异氰酸酯官能的乳胶，制备方式为首先向容器内加入 1050.0 克水、6.9 克十二烷基苯二磺酸钠表面活性剂(购自 Rhone-Poulenc 的 Rhodocal DSB)、12.0 克 Dowfax 8390 表面活性剂和 2.7 克碳酸钠，并升高温度至 40℃。然后在约 3 小时的期间内滴加下列单体的混合物：910.6 克丙烯酸丁酯、696.0 克甲基丙烯酸甲酯、85.15 克甲基丙烯酸乙酰乙酸基乙酯、37.1 克含脲基的丙烯酸酯单体(购自 Rohm Tech 的 R-6844)、18.0 甲基丙烯酸、37.0 克 m-TMI。

在 3.5 小时内加入由 55.0 克 Dowfax 8390 表面活性剂、39.0 克 Rhodacal DSB 表面活性剂、270 克水和 5.0 克过硫酸钠组成的第二次进料。在约 4 小时内向容器内加入 4.86 克甲醛次硫酸钠(SFS)和痕量硫酸亚铁在 270 克水中的第三次进料。之后，维持反应 20 分钟，接着，在 30 分钟内用总共 2.42 克叔丁基过氧化物(70 重量%的水溶液)在 30.0 克水中的溶液和 1.6 SFS 在 30.0 克水中的溶液进行得更完全。将内容物额外保持 20 分钟。

实施例 12

采用实施例 11 的乳胶制备互穿网络

具有氮气层的反应容器内装有 40.0 克 N-甲基吡咯烷酮、190.0 克 Rucoflex™ 1015-120 聚酯二醇混合物、25.0 克二羟甲基丙酸、7.5 克三羟甲基丙烷、10.0 克 1,4-环己烷二甲醇和约 1.0 克二月桂酸二丁基锡(在 N-甲基吡咯烷酮中的 10%的溶液)。搅拌容器内反应物，使温度升至约 92℃。接着，开始在 30 分钟内加入 178.99 克间-1,1,3,3-四甲代苯二亚甲基二异氰酸酯(m-TMXDI)和 69.62 克 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯。维持容器内的反应达

3.5-4 小时，或者直至达到理论异氰酸酯值，然后在 15 分钟内加入 10.0 克大豆伯胺(购自 Witco 的 Adogen 115D)。然后向容器内加入 10.0 克丙烯酸羟乙酯，在这些条件下维持反应约 60 分钟，形成聚氨酯预聚物。

将聚氨酯预聚物加入含有 732.5 克水和 17.88 克三乙胺的容器内，并良好地分散。将 3068.08 克实施例 11 的乙酰乙酸酯-异氰酸酯官能乳胶加入容器内。额外继续搅拌约 4 分钟，之后在保持分散液冷却的同时，在约 5 分钟内向容器内加入 31.5 克乙二胺在 35 克水中的溶液以使预聚物链增长。然后，将容器内的内容物额外分散 45 分钟。聚氨酯和乳胶两者都具有应用后交联基团。

实施例 13

采用环氧分散液制备互穿网络

具有氮气层的反应容器内装有 35.0 克 N-甲基吡咯烷酮、189.20 克 Rucoflex™ 1015-120 聚酯二醇混合物、27.0 克二羟甲基丙酸、6.0 克三羟甲基丙烷、10.0 克 1,4-环己烷二甲醇和约 1.0 克二月桂酸二丁基锡(在 N-甲基吡咯烷酮中的 10%的溶液)。搅拌容器内反应物，使温度升至约 92℃。接着，开始在 30 分钟内加入 146.52 克间-1,1,3,3-四甲代苯二亚甲基二异氰酸酯(m-TMXDI)和 74.86 克 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯。维持容器内的反应达 3.5-4 小时，或者直至达到理论异氰酸酯值，然后向容器内加入 5.81 克丙烯酸羟乙酯，在这些条件下维持反应约 60 分钟，形成聚氨酯预聚物。

将聚氨酯预聚物加入含有 732.5 克水和 20.32 克三乙胺的容器内，并良好地分散。将 835.25 克购自 Shell Chemical 的环氧分散液 Epirez 3520-WY55 加入容器内。额外继续搅拌约 4 分钟，之后在约 5 分钟内向容器内加入 25.62 克乙二胺在 30 克水中的溶液以使预聚物链增长。然后，将容器内的内容物额外分散 45 分钟。聚氨酯具有施用后交联基团。

对比例 14

在乳胶存在下链增长的聚氨酯预聚物的制备

具有氮气层的反应容器内装有 40.0 克 N-甲基吡咯烷酮、180.0 克 Rucoflex™ 1015-120、24.0 克二羟甲基丙酸、4.0 克三羟甲基丙烷、10.0 克 1,4-环己烷二甲醇和约 1.0 克二月桂酸二丁基锡(在 N-甲基吡咯烷酮中的 10%

的溶液)。搅拌容器内反应物，使温度升至约 90℃。接着，开始在 30-40 分钟内加入 140.54 克 m-TMXDI 和 696.62 克 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(Desmodur W)。维持容器内的反应达 3.5-4 小时，形成聚氨酯预聚物。然后将聚氨酯预聚物加入含有 872.9 克水和 17.2 克三乙胺的容器内，并分散 3 分钟。将 2140.9 克实施例 1 中购买的丙烯酸乳胶加入容器内。在室温(约 25℃)下额外继续搅拌约 3-4 分钟，之后在保持分散液冷却的同时，在约 5 分钟内向容器内加入 18.0 克乙二胺在 25 克水中的溶液以使预聚物链增长之后。然后，将容器内的内容物额外分散 45 分钟。

性能

评价了作为冷轧钢基材上的涂料组合物的本发明官能化水性聚合物和互穿网络。将透明膜施加到 Bonderite 1000 板上，并在室温下干燥 2 周。涂层厚度为 2 密耳(干膜)。

MEK 摩擦：用甲基乙基酮湿润棉布，并用相当大的压力摩擦膜，直至擦去膜。一次摩擦等于一次向前和一次向后的动作，棉布应当一直被甲基乙基酮饱和。记录擦破膜所必需的摩擦次数，不超过 400。

铅笔硬度：使用一套具有不同的已被量化和标明的石墨硬度的铅笔。石墨应当是扁平的，而且以约 45°握持铅笔，迫使石墨边缘进入膜内。记录划破膜所使用的最硬的石墨。

水点测试：将许多水施加到膜上，用表面皿覆盖并放置 3 小时。吸走剩余的水并记录效果。

凝胶分数：将膜(6 密耳厚，湿润)下拉到剥离纸上或聚乙烯板上，并于室温干燥 1 周。称重 2.0 克干燥膜，放入玻璃瓶中，将 75-100 克丙酮装入瓶内，并良好地搅拌。3 天后，瓶内物由细尼龙滤网倾注入已称重的铝盘内。盘内物在 140°F 的烘箱内干燥 2 小时并称重。将干燥凝胶的重量除以膜重量来计算凝胶分数。凝胶分数是所形成膜的分子量和交联密度的表示。

根据本发明制备的各种涂料的评价结果如表 1 所示。作为例子列出的对比乳胶是购买的由 50%丙烯酸丁酯、48%甲基丙烯酸甲酯和 2%甲基丙烯酸制成的固体含量为 55-60%的非官能乳胶。对比的 PUD 是基本根据实施例 1 的 PUD 制成的聚氨酯分散液，不同在于聚氨酯预聚物在水中增长链，而不存在官能化的水性聚合物。

表 1

实施例	耐 MEK 性能	铅笔硬度	水点	凝胶分数
实施例 1	40	2B	NE*	47.09
实施例 2	200	HB	NE	92.85
实施例 5	40	2B	NE	---
实施例 6	200	HB	NE	94.51
对比乳胶	20	2B	变白	35.62
对比 PUD	90	H	NE	46.87
实施例 14(比较)	30	2B	变白	26.27

*NE：没有效果