



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 116568767 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 08

(21) 申请号 202180084511.4

(22) 申请日 2021.12.01

(30) 优先权数据

20215276.5 2020.12.18 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.06.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2021/083702 2021.12.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/128462 EN 2022.06.23

(71) 申请人 湛新比利时股份有限公司

地址 比利时德罗亨博斯

(72) 发明人 M·蒂莱曼斯

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 张钦

(51) Int.Cl.

C09D 175/16 (2006.01)

权利要求书3页 说明书22页

(54) 发明名称

水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物,其包含至少一种由下述物质的反应获得的烯属不饱和聚氨酯预聚物(A):至少一种脂族、脂环族或芳族多异氰酸酯化合物(Ai);至少一种亲水化合物(Aii),其含有至少一个能够与异氰酸酯反应的反应性基团并能够直接地或者在与有机或无机中和剂反应以提供其盐之后使聚氨酯预聚物分散在水性介质中;至少一种烯属不饱和化合物(Aiii),其含有基本上一个能够与异氰酸酯反应的反应性基团;至少一种烯属不饱和化合物(Aiv),其含有至少两个能够与异氰酸酯反应的反应性基团。

1. 一种水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物,其包含:

至少一种得自下述物质的反应的烯属不饱和聚氨酯预聚物(A):

●至少一种脂族、脂环族或芳族多异氰酸酯化合物(Ai),

●至少一种亲水的化合物(Aii),其含有至少一个能够与异氰酸酯反应的反应性基团并能够直接地或者在与有机或无机中和剂反应以提供其盐之后使聚氨酯预聚物分散在水性介质中,

●至少一种烯属不饱和化合物(Aiii),其含有基本上一个能够与异氰酸酯反应的反应性基团,

●至少一种烯属不饱和化合物(Aiv),其含有至少两个能够与异氰酸酯反应的反应性基团,

任选地,至少一种不同于(Aiii)和(Aiv)的烯属不饱和化合物(B),其不含有能够与异氰酸酯反应的反应性基团,

其中所述烯属不饱和化合物(Aiii)、(Aiv)和(B)每种的生物碳含量为所述化合物的总碳含量的大于20wt%,且其通过使烯属不饱和化合物与得自生物基来源的化合物反应获得,其中使用ASTM D6866标准来测定生物碳含量;

其中所述烯属不饱和化合物(Aiv)使用0-40wt%双酚A、优选不使用双酚A制备;和

其中所述组合物包含按照聚氨酯组合物的总重量计总量为至少0.5meq/g的可聚合的烯属不饱和基团,优选至少1meq/g、更优选至少2meq/g、甚至更优选至少3meq/g和最优选至少4meq/g。

2. 根据权利要求1所述的水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物,其中所述至少一种烯属不饱和聚氨酯预聚物(A)由与下述物质的反应获得:

不同于(Ai)、(Aii)、(Aiii)或(Aiv)的单醇或多元醇(Av),其具有大于20wt%的生物碳含量并含有至少一个能够与异氰酸酯反应的反应性基团;和/或

至少一种单胺或多胺(Avi),其任选具有大于20wt%的生物碳含量并能够与异氰酸酯反应。

3. 根据权利要求1或2所述的水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物,其中所述聚氨酯组合物的MFFT为0-20℃、更优选0-10℃、最优选0-5℃。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物,其中所述聚氨酯组合物的生物碳含量为所述聚氨酯组合物的总碳含量的大于20wt%、优选大于40wt%、更优选大于50wt%、甚至更优选大于60wt%、最优选大于70wt%、最优选大于80wt%。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物,其中所述烯属不饱和化合物(Aiii)、(Aiv)和/或(B)可通过使反应性生物基化合物与包含至少一个烯属不饱和官能团的化合物反应而获得,其中所述烯属不饱和官能团选自丙烯酸、甲基丙烯酸和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

6. 根据权利要求5所述的水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物,其中所述反应性生物基化合物选自有机油和有机油衍生物、羧酸化合物、脂肪酸和脂肪酸衍生物、脂肪酸二聚体和脂肪酸二聚体衍生物、以及生物基多元醇和生物基多元醇衍生物。

7. 根据权利要求6所述的水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物,其中所述生物基多

元醇是优选选自下述的脂族、脂环族或芳族多元醇：脂肪醇、脂肪醇二聚体、碳水化合物和糖醇，和/或其中所述生物基多元醇衍生物是乙交酯、丙交酯、内酯和聚(环氧烷)衍生物。

8. 根据权利要求6或7所述的水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物，其中所述有机油衍生物是选自下述的环氧化油：环氧化大豆油、环氧化亚麻子油、环氧化蓖麻油、环氧化椰油、环氧化玉米油、环氧化棉籽油、环氧化橄榄油、环氧化棕榈油、环氧化花生油、环氧化葵花油、环氧化红花油、环氧化妥尔油、环氧化腰果壳油和/或得自它们的环氧化脂肪酸。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物，其中可通过下述方式来控制所述烯属不饱和化合物(Aiv)中存在的能够与异氰酸酯反应的反应性基团的量：

使部分异氰酸酯反应性基团与能够与异氰酸酯反应性基团反应的封端化合物反应，其中所述封端化合物优选产生不同于所述异氰酸酯反应性基团的官能团，优选羧酸官能团，其中所述封端化合物优选是环状酸酐，最优选琥珀酸酐或马来酸酐。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物，其中所述烯属不饱和化合物(Aiii)、(Aiv)和/或(B)可通过下述方式获得：

- 使天然环氧化油与烯属不饱和羧酸化合物反应以获得烯属不饱和多元醇；
- 使所述烯属不饱和多元醇与环状酸酐反应以获得具有至少一个羧酸官能团的烯属不饱和多元醇。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物，其中所述烯属不饱和化合物(Aiii)、(Aiv)和/或(B)可通过使生物基脂肪酸或脂肪酸二聚体与多元醇和(甲基)丙烯酸反应获得。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物，其中所述烯属不饱和化合物(Aiii)具有20-500mg KOH/g、例如40-200mg KOH/g的羟基数。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物，其中所述烯属不饱和化合物(Aiv)具有20-800mg KOH/g、例如40-200mg KOH/g的羟基数。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物，其中所述多异氰酸酯(Ai)具有大于20wt%的生物碳含量，和/或其中所述多异氰酸酯(Ai)基于或得自戊烷二异氰酸酯。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物，其中以计量比为约0.8:1-1.2:1、优选约0.9:1-1.1:1、最优选1:1的异氰酸酯官能团：可与化合物(Aii)、(Aiii)、(Aiv)和任选的(Av)和/或(Avi)中存在的异氰酸酯反应的基团，加入所述多异氰酸酯(Ai)。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物，其中所述亲水化合物(Aii)具有大于20wt%的生物碳含量和/或是通式(HO) x R(COOH) y 表示的羟基羧酸化合物，其中R表示具有1-36个碳原子的直链或支化的脂族、脂环族或芳族烃残基， x 和 y 独立地为1-3的整数。

17. 根据权利要求16所述的水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物，其中所述亲水化合物(Aii)选自二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、二羟甲基己酸、羟基乙酸、乳酸、苹果酸、酒石酸或柠檬酸。

18. 根据前述权利要求中任一项所述的水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物，其中

所述亲水化合物(Aii)是选自下述的非离子组分:单或多羟基化的聚环氧乙烷聚合物或者单或多羟基化的聚环氧乙烷-共-聚环氧丙烷聚合物。

19.根据前述权利要求中任一项所述的水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物,其中所述化合物(Av)是选自下述的生物基多元醇:脂族、脂环族或芳族二醇或多元醇,糖,糖醇,脂肪醇或脂肪醇二聚体,聚碳酸酯多元醇,聚酯多元醇,聚醚多元醇,聚丙烯酸酯多元醇或其混合物。

20.根据前述权利要求中任一项所述的水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物,其中所述单或多胺化合物(Avi)是脂族、脂环族或芳族单胺、二胺或多胺。

21.一种制备权利要求1-20中任一项所述的水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物的方法,其包括下述步骤:

(a) 任选地在化合物(B)的存在下,任选地在溶剂的存在下,由化合物(Ai)、(Aii)、(Aiii)、(Aiv)和任选的(Av)和/或(Avi)形成不饱和聚氨酯;

(b) 任选地,中和步骤(a)中形成的组合物;

(c) 将步骤(a)或(b)中形成的组合物分散在水中,以形成分散的不饱和聚氨酯;

(d) 任选地,通过与化合物(Avi)反应来扩链含有残余异氰酸酯基团的分散的不饱和聚氨酯;和

(e) 任选地,在真空下汽提工艺溶剂。

22.一种涂料、油墨或套印清漆,其由权利要求1-20中任一项所述的组合物制备,其任选地还包含添加剂,例如光引发剂、热交联剂、润湿剂、流变改性剂、消泡剂、蜡、助溶剂、着色剂、颜料或无机填料、和不同于本发明的任何其它聚合物分散体或乳液。

23.一种用权利要求1-20中任一项所述的组合物涂覆表面的方法,其包括下述步骤:

●将所述组合物施加到表面上,

●热干燥所施加的组合物,

●使用低能紫外光(LED)或高能紫外光,包括准分子光,在光引发剂的存在下和/或暴露于高能电子束,来能量固化干燥的组合物。

24.权利要求1-20中任一项所述的水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物用于数字印刷的用途。

25.权利要求1-20中任一项所述的水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物用于3D印刷技术的用途。

水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物

[0001] 本发明涉及水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物,包含这样组合物的涂料、油墨或套印清漆和使用这样的组合物涂覆表面的方法。

[0002] 近年来随着新型可能量固化的聚氨酯分散体(常称作UV-PUD)的开发,水基可能量固化的聚合物逐渐消失。这些产品在一个单一篮子中重新组合它们的母技术的实质性益处,并将涂层可持续性提高到下一等级的要求。由于它们的水性性质和它们的低挥发性有机化合物水平,它们适应环境法规。它们的最小成膜温度(MFFT)低并且不需要使用导致增加的大气排放的额外聚结溶剂。

[0003] 市场上大部分的UV-PUD仍基于来自化石资源的原材料。为了获得更环境友好的化合物,石油化学资源被天然原材料代替。生物基化合物或基于来自可再生来源的原材料的化合物是包含生物质并可通过短期到中期再生连续补充的材料。生物质是生物来源的材料,不包括埋置在地质地层中和/或化石化的材料;它经常与植物有关。

[0004] 除了它们对循环性的强烈贡献之外,生物聚合物的使用提供了显著的材料碳足迹减少,其可以g CO₂/kg的聚合物表示。很大的担忧是大气中温室气体大规模增加(特别是来自人类转变化石资源的二氧化碳,所述化石资源需花费约一百万年再次储存在土壤中)。可再生碳的利用使用中性碳足迹建议来解决循环不平衡,考虑了大气中释放的CO₂来自植物在其光合作用期间固定相同量的CO₂。

[0005] 一些具有生物基原材料的UV PUD已在市场上存在。然而,期望获得具有赋予强的可持续性能的非常高的源于生物的碳含量并能够提供具有高耐久性和提高的持续冲击性的良好涂层性能的UV PUD。

[0006] 此外,期望通过例如避免使用锡催化剂、双酚A或烷氧基化烷基酚乳化剂来使用更安全的原材料以获得更可持续的UV-PUD。

[0007] 因此,本发明的目的是获得生物基UV-PUD以解决一些或所有本文提到的问题。

[0008] 本申请人现在令人惊讶地发现了具有高的源于生物的碳含量的水性可能量固化的聚氨酯,其能够提供具有高性能例如耐指甲刮擦性和耐溶剂性的涂层,同时保持低MFFT和低VOC。

[0009] 因此,本发明第一方面涉及一种水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物,其包含:

[0010] 至少一种由下述物质的反应获得的烯属不饱和和聚氨酯预聚物(A):

[0011] ●至少一种脂族、脂环族或芳族多异氰酸酯化合物(Ai),

[0012] ●至少一种亲水化合物(Aii),其含有至少一个能够与异氰酸酯反应的反应性基团并能够直接地或者在与有机或无机中和剂反应以提供其盐之后使聚氨酯预聚物分散在水性介质中,

[0013] ●至少一种烯属不饱和化合物(Aiii),其含有基本上一个能够与异氰酸酯反应的反应性基团,

[0014] ●至少一种烯属不饱和化合物(Aiv),其含有至少两个能够与异氰酸酯反应的反应性基团,

[0015] 任选地,至少一种不同于(Aiii)和(Aiv)的烯属不饱和化合物(B),其不含有能够

与异氰酸酯反应的反应性基团，

[0016] 其中烯属不饱和化合物 (Aiii)、(Aiv) 和 (B) 的生物碳含量为总碳含量的大于 20wt%，且其通过使烯属不饱和化合物与得自生物基来源的化合物反应获得，其中使用 ASTM D6866 标准来测定生物碳含量；

[0017] 其中烯属不饱和化合物 (Aiv) 使用 0-40wt% 的双酚 A、优选不使用双酚 A 制备，基于化合物 (Aiv) 的重量；和

[0018] 其中所述组合物包含按照聚氨酯组合物的总重量计总量为至少 0.5meq/g 的可聚合的烯属不饱和基团，优选至少 1meq/g、更优选至少 2meq/g、最优选至少 3meq/g、最优选至少 4meq/g。

[0019] 本发明第二方面涉及一种制备所述水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物的方法，其包括下述步骤：

[0020] (a) 任选地在化合物 (B) 的存在下，任选地在溶剂的存在下，由化合物 (Ai)、(Aii)、(Aiii)、(Aiv) 以及任选的 (Av) 和 (Avi) 形成不饱和聚氨酯；

[0021] (b) 任选地，中和所述不饱和聚氨酯；

[0022] (c) 将步骤 (a) 或 (b) 中形成的组合物分散在水中，以形成分散的不饱和聚氨酯；

[0023] (d) 任选地，通过与化合物 (Avi) 反应来扩链含有残余异氰酸酯基团的分散的不饱和聚氨酯；和

[0024] (e) 任选地，在真空下汽提所述工艺溶剂。

[0025] 在另一方面，本发明涉及一种由所述水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物制备的涂料、油墨或套印清漆。

[0026] 在又一方面，本发明涉及一种用水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物涂覆或印刷表面的方法，其包括下述步骤：

[0027] • 将所述组合物施加到表面上，

[0028] • 热干燥所施加的组合物，

[0029] • 使用低能紫外光 (LED) 或高能紫外光，包括准分子光，在光引发剂的存在下和/或暴露于高能电子束，来能量固化干燥的组合物。

[0030] 本文使用的措辞“生物基化合物”或“源于生物的化合物”或“具有来自天然或可再生资源的碳含量的化合物”或“具有源于生物的碳含量的化合物”或“具有生物碳含量的化合物”可互换使用并且全部指来自或由天然可再生资源例如生物质或基于植物的来源制成的化合物。

[0031] 可借助 ^{14}C 碳原子的存在来检测生物基化合物的使用。碳可作为 3 种同位素 (^{12}C 、 ^{13}C 和 ^{14}C) 的混合物得到。与通过光合作用从大气中的二氧化碳引入碳的可再生原材料相比，化石原材料含有可忽略不计的 ^{14}C 同位素百分比，这由相对短的放射性衰变所致 (半衰期为 5,730 年)。由于高空大气中的宇宙射线，该新的碳在给定时刻及时输送更高和确定百分比的 ^{14}C 同位素。基于碳总量， ^{14}C 相对于 ^{12}C 的量表示样品中源于生物的碳的百分比，从零到 100%。

[0032] 目前，存在至少两种不同的技术用于测定样品的 ^{14}C 含量，(i) 通过液体闪烁计数或 (i i) 通过质谱法，其中将样品在 CO_2 中转变，然后还原成石墨用于在质谱仪中分析，以将 ^{14}C 原子与 ^{12}C 原子分离并确定它们的比例。所有这些用于测定物质的 ^{14}C 含量的方法清楚

地描述于美国标准ASTM D 6866或ASTM D 7026以及欧洲标准EN 16785或EN 16640中。

[0033] 使用标准ASTM D 6866中描述的加速质谱法规程来测定本发明生物基碳含量的值。

[0034] 根据本发明,当提到化合物具有例如至少20wt%生物碳时,这意味着基于总碳含量,20wt%的碳来自生物基来源。

[0035] 在本发明的框架中,所述水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物也可能是生物降解的和/或可堆肥的和/或生物相容的。

[0036] 生物降解性是材料本身或在能量固化之后作为与生态环境中存在的天然微生物(如细菌、藻类或真菌)相互作用的结果分解为较小分子(如水、二氧化碳、甲烷和生物质)的能力。

[0037] 堆肥能力是材料本身或在能量固化之后以堆肥使用(即在转化有机废物的好氧生物过程中被同化为用于施肥和调节土地的稳定的腐烂材料)的能力。

[0038] 生物相容性是材料本身或在能量固化之后与活组织相容的能力。生物相容材料当暴露于人或动物体或体液时没有产生有毒或免疫学反应,并可用作活体中的(或部分的)植入物、假体或任何其它功能替代物。

[0039] 可测试产品的生物降解性和堆肥能力。例如,根据统一的EN 13432:2000标准,特征为来自TUV AUSTRIA的“OK compost industrial”标签的那些产品被保证在工业堆肥厂中是可生物降解的。类似地,“OK biodegradable”标签可基于特定测试方案归因于土壤、水和海洋环境。

[0040] 本文使用的“烯属不饱和化合物”是指包含可聚合的烯属不饱和基团的化合物。可聚合的烯属不饱和基团意为碳-碳双键,其在引发剂和/或照射的影响下,最终在存在光引发剂的情况下,可进行自由基聚合。可聚合的烯属不饱和基团通常选自(甲基)丙烯酸类基团,优选(甲基)丙烯酸类基团,最优选丙烯酸类基团。在本发明中,术语“(甲基)丙烯酸类”应理解为涵盖单独地或作为其混合物存在于化合物上的丙烯酸类和甲基丙烯酸类基团。

[0041] “主要含有”意在具体地指定这些化合物的重量百分比之和占至少95wt%、优选至少97wt%、更优选至少99wt%直至100wt%。

[0042] 本文使用的“醇”意为一元醇和多元醇。“一元醇或单醇”是指包含一个羟基(OH)的化合物;“多元醇”是指包含至少两个羟基(OH)基团的化合物。

[0043] 水性生物基可能量固化的组合物

[0044] 包含聚氨酯预聚物(A)和任选地烯属不饱和化合物(B)的水性生物基可能量固化的组合物可为水性分散体(即水中的固体颗粒)或水性乳液(即水中的液滴)。其也可作为分散体和乳液之间的混合物同时存在。

[0045] 水性生物基可能量固化的组合物含有以组合物的总重量(g)计至少0.5meq/g的可聚合的烯属不饱和基团。优选地以组合物的总重量(g)计可聚合的烯属不饱和基团的数量为至少1meq/g、更优选至少2meq/g、甚至更优选至少3meq/g、最优选至少4meq/g。

[0046] 按照总重量计的烯属不饱和基团的量由聚合物的已知组成(材料清单)计算。其经常是指整体聚合物组合物中存在的(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的量。其也可通过滴定来测定。其以meq的不饱和基团/g的聚合物组合物表示。

[0047] 本发明的水性生物基可能量固化的组合物通常具有约30-65wt%、优选约35-

50wt%、最优选约35-40wt%的总固体含量。

[0048] 所述水性生物基可能量固化的组合物在25℃下测定的粘度通常为10-1,000mPa.s、优选10-200mPa.s、最优选10-100mPa.s;pH值为6-9、优选7-8;平均粒度为约10-1000nm、优选50-150nm、最优选50-100nm。

[0049] 在一个实施方案中,水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物的生物碳含量为大于20wt%、优选大于40wt%、更优选大于50wt%、甚至更优选大于60wt%、最优选大于70wt%、最优选大于80wt%,以聚氨酯组合物的总碳含量计。至少化合物(Aiii)和(Aiv)具有至少20wt%的生物碳含量。优选的是,用于制备聚氨酯预聚物(A)的其它化合物也具有至少20wt%的生物碳含量。此外,任选的烯属不饱和化合物(B)具有大于20wt%的生物碳含量。

[0050] 本发明的水性生物基可能量固化的组合物的材料碳足迹减少为至少250g CO₂/g、优选至少500g CO₂/kg、更优选至少750g CO₂/kg、最优选至少1000g CO₂/kg、最优选至少1500g CO₂/kg。

[0051] 本发明的水性生物基可能量固化的组合物具有低MFFT,优选0-20℃、更优选0-10℃、最优选0-5℃的MFFT。

[0052] 本发明的聚氨酯预聚物(A)的重均分子量优选为小于100,000道尔顿,通常小于20,000道尔顿,更通常小于10,000道尔顿。通常重均分子量(Mw)为至少1,000道尔顿、经常至少2,000道尔顿、通常至少3,000道尔顿。通常通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用覆盖测定范围的聚苯乙烯标准物来测定分子量。在过滤和注射至色谱柱中之前,将样品通常溶解在四氢呋喃中。

[0053] 下述参数描述可用于制备预聚物A的不同化合物的实施方案。

[0054] 多异氰酸酯化合物(Ai)

[0055] 多异氰酸酯化合物(Ai)意指包含至少两个异氰酸酯基团的有机化合物。优选地,多异氰酸酯化合物包含不大于三个异氰酸酯基团。多异氰酸酯化合物(Ai)最优选是二异氰酸酯。

[0056] 多异氰酸酯化合物通常选自脂族、脂环族、芳族和/或杂环多异氰酸酯或其组合。

[0057] 脂族和脂环族多异氰酸酯的实例是1,6-二异氰酸基己烷(HDI)、1,1'-亚甲基双[4-异氰酸基环己烷](H12MDI)、5-异氰酸基-1-异氰酸基甲基-1,3,3-三甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI)和1,3-二异氰酸基甲基环己烷(H6XDI)。含有多于两个异氰酸酯基团的脂族多异氰酸酯是例如以上提到的二异氰酸酯的环状衍生物如1,6-二异氰酸基己烷双缩脲和异氰脲酸酯。

[0058] 芳族多异氰酸酯的实例是2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、1,1'-亚甲基双[4-异氰酸基苯](MDI)、间二甲苯二异氰酸酯(XDI)、四甲基二甲苯二异氰酸酯(TMXDI)、1,5-萘二异氰酸酯(NDI)、4,4'-二苄基二异氰酸酯(DBDI)、联甲苯胺二异氰酸酯(TODI)和1,4-苯撑二异氰酸酯(PPDI)。

[0059] 多异氰酸酯优选选自脂族和脂环族多异氰酸酯。其实例是1,1'-亚甲基双[4-异氰酸基环己烷](H12MDI)。

[0060] 更优选地,多异氰酸酯(Ai)是生物基的,其具有大于20wt%的生物碳含量。使用的优选的生物基多异氰酸酯(Ai)是戊烷二异氰酸酯或戊烷二异氰酸酯衍生物。戊烷二异氰酸酯衍生物可为戊烷二异氰酸酯的三聚合或低聚合产物,如异氰脲酸酯、双缩脲、脲基甲酸酯

或低聚物,全部是直链或部分封端的。

[0061] 这样的基于生物基戊烷二异氰酸酯并已上市的多异氰酸酯(Ai)的实例是**Desmodur®** ECO N 7300、**Stabio®** D-370N或**Stabio®** D-376N。多异氰酸酯的另一实例是Tolonate™ X FLO 100。

[0062] 优选地,多异氰酸酯(Ai)由每分子具有平均一个羟基官能团的醇化合物(Aia)与多异氰酸酯(Aib)的部分反应提供。醇化合物(Aia)包含优选大于20wt%的生物基含量。使用的优选多异氰酸酯(Aib)是基于生物基戊烷二异氰酸酯。最优选的多异氰酸酯(Aib)是**Desmodur®** ECO N7300、**Stabio®** D-370N或**Stabio®** D-376N。

[0063] 在与(Aii)、(Aiii)、(Aiv)和任选的(Av)和(Avi)反应前最优选使用醇化合物(Aia)以降低所述多异氰酸酯的官能度至每分子两个异氰酸酯官能团的水平。醇化合物(Aia)每分子具有平均一个羟基官能团并可为伯醇、仲醇或叔醇。(Aia)的结构是R-OH,其中基团R可为脂族、脂环族或芳族的。

[0064] 优选地,醇化合物(Aia)是具有大于20wt%的可再生碳含量的生物基的。这样的生物基醇化合物(Aia)的优选实例是生物基甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、癸醇、十一烷醇、十二烷醇或十八烷醇。

[0065] 用于聚氨酯预聚物(A)的合成的多异氰酸酯化合物(Ai)的量通常为聚氨酯预聚物(A)的10-60wt%、优选20-50wt%和更优选30-40wt%。

[0066] 亲水化合物(Aii)

[0067] 亲水化合物(Aii)含有至少一个能够与异氰酸酯反应并能够直接地或者在与有机或无机中和剂反应以提供其盐之后使聚氨酯预聚物A分散在水性介质中的反应性基团。

[0068] 亲水化合物(Aii)通常是包含可表现出离子或非离子亲水属性的官能团的单醇或多元醇。优选地,其为含有一个或多个阴离子盐基团(例如羧酸盐、磺酸盐和膦酸盐基团)或可以转化为阴离子盐基团的酸基团(例如羧酸、磺酸或膦酸基团)的多元醇。优选的是由通式(HO)_xR(COOH)_y表示的羟基羧酸,其中R表示具有1-36个碳原子、优选2-6个碳原子的直链或支化的烃残基,x和y独立地为整数1-3。这些羟基羧酸的实例包括生物基柠檬酸、苹果酸、羟基乙酸、乳酸和酒石酸。另一实例是生物基10,16-二羟基十六烷酸。优选的羟基羧酸是 α , α -二羟甲基链烷酸,其中在以上通式中x=2和y=1,例如2,2-二羟甲基丙酸和2,2-二羟甲基丁酸。最优选的是2,2-二羟甲基丙酸。

[0069] 亲水化合物(Aii)可为选自羟基化聚环氧乙烷聚合物或羟基化聚环氧乙烷-共-聚环氧丙烷嵌段共聚物的非离子组分,其优选是生物基的。这样的羟基化聚环氧乙烷聚合物的实例是**YMER®**N120。

[0070] 优选地,基于化合物(Aii)的总碳含量,亲水化合物(Aii)具有大于20wt%的生物碳含量。

[0071] 用于聚氨酯预聚物(A)的合成的亲水化合物(Aii)的量基于聚氨酯预聚物(A)的总重量通常为1-30wt%、优选2-10wt%、最优选3-6wt%的范围内。

[0072] 生物基烯属不饱和化合物(Aiii)、(Aiv)和(B)

[0073] 含有基本上一个能够与异氰酸酯反应的反应性基团的烯属不饱和化合物(Aiii)意指在本发明中包含至少一个不饱和官能团(例如丙烯酸类或甲基丙烯酸类基团)和一个

能够与异氰酸酯反应的亲核官能团(优选羟基)的化合物。优选的是(甲基)丙烯酸单羟基化合物,更特别地聚(甲基)丙烯酸单羟基化合物。丙烯酸酯是特别优选的。烯丙基基团是一个选项。

[0074] 含有至少两个能够与异氰酸酯基团反应的反应性基团的烯属不饱和化合物(Aiv)意指在本发明中包含至少一个不饱和官能团(例如丙烯酸类或甲基丙烯酸类基团)和至少两个能够与异氰酸酯反应的亲核官能团(优选羟基)的化合物。优选的是(甲基)丙烯酸多羟基化合物,更特别地聚(甲基)丙烯酸多羟基化合物。丙烯酸酯是特别优选的。烯丙基基团是一个选项。

[0075] 根据本发明,烯属不饱和化合物(Aiii)和(Aiv)是生物基的并且每个包含至少20wt%的生物碳含量,优选至少25wt%、更优选至少40wt%、仍更优选至少60wt%和最优选至少80wt%。

[0076] 烯属不饱和化合物(Aiii)和(Aiv)和/或(B)可通过下述方式获得:使包含至少一个烯属不饱和官能团的化合物与反应性生物基化合物反应,以形成具有基本上一个能够与异氰酸酯反应的亲核官能团的烯属不饱和化合物(Aiii),以形成具有至少两个能够与异氰酸酯反应的亲核官能团的烯属不饱和化合物(Aiv)或者形成不具有能够与异氰酸酯反应的亲核官能团的烯属不饱和化合物(B)。此外包含至少一个不饱和官能团的化合物可为生物基的。优选地,反应性生物基化合物是羟基或环氧基化合物。

[0077] 包含至少一个烯属不饱和官能团的化合物可为羧酸或其酯或者烯属不饱和环氧化物。

[0078] 反应通常是直接酯化反应。当使用烯属不饱和羧酸化合物的酯时,则反应是酯交换反应。

[0079] 优选地,烯属不饱和羧酸化合物选自丙烯酸、甲基丙烯酸、苹果酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸、柠康酸、肉桂酸、乌头酸或其混合物。

[0080] 优选地,烯属不饱和环氧化物是(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0081] 反应性生物基化合物优选选自有机油或有机油衍生物,羧酸化合物,脂肪酸和衍生物,脂肪酸二聚体和衍生物,和生物基多元醇及其衍生物。

[0082] 生物基多元醇可为脂族、脂环族或芳族多元醇。它们包括脂肪醇、脂肪醇二聚体、碳水化合物、糖醇及其衍生物。其它类型的生物基多元醇的实例是松香多元醇、(聚)法呢烯多元醇、(聚)亚烷基二醇和(聚)亚烷基多元醇。其它生物基多元醇也可三羟甲基丙烷、双三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇。(聚)亚烷基二醇的实例是二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四乙二醇。

[0083] 生物基多元醇衍生物优选是多元醇的乙交酯、丙交酯、内酯、聚(环氧烷),例如聚(环氧乙烷)或聚(环氧丙烷)衍生物。其实例是山梨醇聚(环氧丙烷)。

[0084] 有机油或有机油衍生物优选是生物基环氧化油,其优选选自环氧化大豆油、环氧化亚麻子油、环氧化蓖麻油、环氧化椰油、环氧化玉米油、环氧化棉籽油、环氧化橄榄油、环氧化棕榈油、环氧化花生油、环氧化葵花油、环氧化红花油、环氧化妥尔油、环氧化腰果壳油或其生物基环氧化脂肪酸。通常使生物基环氧化油与携带至少一个羧酸的烯属不饱和分子如(甲基)丙烯酸反应。

[0085] 优选地,有机油衍生物是腰果酚衍生物。已知实例是环氧化的腰果酚衍生物例如

Cardolite®Ultralite 513或**Cardolite®**NC514SG。其它生物基多元醇衍生物的实例是环氧化的松香例如**Altamer®**RTE。这些有机油衍生物的其它替代物是例如叔碳酸的缩水甘油酯如**Cardura®**E10P,或基于甘油的生物基环氧官能的聚醚如**Araldite®**DY-S。

[0086] 生物基脂肪酸或脂肪酸二聚体优选是生物基脂族、脂环族或芳族羧酸化合物。实例是单羧基脂肪酸例如丁酸、己酸、辛酸、癸酸,和多羧基脂肪酸例如丁二酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸。

[0087] 合适的生物基羧酸化合物优选含有多于一个羧酸。其实例是马来酸、富马酸、戊烯二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、柠檬酸或均苯三甲酸。

[0088] 生物基脂肪酸或脂肪酸二聚体可为饱和脂肪酸例如丁酸、月桂酸、棕榈酸、硬脂酸,单不饱和脂肪酸如油酸,或多不饱和脂肪酸如亚油酸。

[0089] 生物基脂肪酸二聚体从以上脂肪酸、特别是从单不饱和脂肪酸例如油酸获得。

[0090] 特别类型的生物基脂肪酸衍生物或脂肪酸二聚体衍生物是脂肪醇或脂肪醇二聚体,其可直接从母体脂肪酸或脂肪酸二聚体的化学转变获得。它们也可通过脂肪酸或脂肪酸二聚体与多元醇例如生物基多元醇的反应形成。优选的多元醇是三羟甲基丙烷、双三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四乙二醇。

[0091] 优选地,通过使脂肪酸或脂肪酸二聚体与多元醇在存在丙烯酸和甲基丙烯酸的情况下反应来制备基于脂肪酸或脂肪酸衍生物的生物基烯属不饱和化合物(Aiii)、(Aiv)和(B)。本领域技术人员知晓使用哪个化学计量来提供化合物(Aiii)或(Aiv)的所需羟基官能度。

[0092] 生物基脂肪酸或脂肪酸二聚体也可与携带至少一个环氧基基团的烯属不饱和分子反应。这种分子的实例是甲基丙烯酸缩水甘油酯。例如,可使月桂酸与甲基丙烯酸缩水甘油酯或与**Cardolite 513**化学计量地反应以提供不饱和化合物(Aiii)。或者,可使硬脂酸的C36二聚体与甲基丙烯酸缩水甘油酯或与**Cardolite 513**化学计量地反应以提供不饱和化合物(Aiv)。

[0093] 可使衣康酸与甲基丙烯酸缩水甘油酯或与**Cardolite 513**化学计量地反应以提供不饱和化合物(Aiv)。

[0094] 可使柠檬酸部分或完全与甲基丙烯酸缩水甘油酯或与**Cardolite 513**反应以提供不饱和化合物(Aiv);如果在分子上存在一个或多个残余的羧酸,则其也为化合物(Aii)的实例。

[0095] 或者,可使10,16-二羟基十六烷酸部分或完全与甲基丙烯酸缩水甘油酯或与**Cardolite 513**反应以提供不饱和化合物(Aiv);如果在分子上存在一个或多个残余的羧酸,则其也为化合物(Aii)的实例。

[0096] 生物基糖醇或衍生物可为乙二醇、甘油、二甘油、三甘油、赤藓醇、阿拉伯糖醇、山梨醇和它们的乙交酯衍生物、丙交酯衍生物、内酯衍生物、聚(环氧烷)衍生物。生物基糖醇衍生物的其它实例是异山梨醇、异甘露醇、异艾杜醇。

[0097] 碳水化合物(或糖类)可为多羟基生物基化合物,其包括糖、淀粉和纤维素。糖类可分为四个化学组:单糖、二糖、低聚糖和多糖。具有较低分子量的单糖和二糖被称作糖并在

本发明的框架内是优选的。单糖的实例包括葡萄糖、半乳糖、果糖和木糖。二糖的实例包括蔗糖、乳糖、麦芽糖、异麦芽酮糖和海藻糖。低聚糖的实例包括麦芽糊精、棉子糖和水苏糖。多糖的实例包括糖原、纤维素、半纤维素、果胶、直链淀粉、支链淀粉和淀粉以及它们的衍生物,包括这些产物在生化反应器中在存在酶的情况下的生物转变。

[0098] 烯属不饱和化合物(Aiii)具有一定量的能够与异氰酸酯反应的反应性基团,也称作亲核官能团,或官能度基本上为1。亲核官能团优选是羟基。

[0099] 这样的化合物的实例是(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、羟乙基(甲基)丙烯酰胺、单(甲基)丙烯酸异山梨醇酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、五(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、二(甲基)丙烯酸三羟甲基丙酯、三(甲基)丙烯酸双三羟甲基丙酯、二(甲基)丙烯酸甘油(聚)丙氧基化酯、三(甲基)丙烯酸二甘油(聚)丙氧基化酯、五(甲基)丙烯酸山梨醇(聚)丙氧基化酯。另一实例是丙烯酸羟乙酯(聚)丙交酯。

[0100] 烯属不饱和化合物(Aiv)具有一定量的能够与异氰酸酯反应的反应性基团,也称作亲核官能团,或官能度为每个化合物至少2,优选2-3,最优选2。亲核官能团优选是羟基。

[0101] 这样的化合物的实例是二(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、(甲基)丙烯酸三羟甲基丙酯、二(甲基)丙烯酸双三羟甲基丙酯、(甲基)丙烯酸甘油丙氧基化酯、二(甲基)丙烯酸二甘油丙氧基化酯、四(甲基)丙烯酸山梨醇丙氧基化酯。

[0102] 化合物(Aiii)、A(iv)和(B)可由木质素作为生物基原材料前体在本发明框架内需要的化学转变和官能化之后获得。

[0103] 通过控制方法和包含至少一个烯属不饱和官能团的化合物与反应性生物基化合物的正确化学计量比来获得(Aiii)和(Aiv)的期望官能度。

[0104] 在一个实施方案中,可通过使部分异氰酸酯反应性基团与能够与异氰酸酯反应性基团反应并任选地给分子产生另一官能团的封端化合物反应,来控制烯属不饱和化合物(Aiv)的反应性基团异氰酸酯反应性基团的量。这样的封端化合物优选是产生羧酸基团的环状酸酐。琥珀酸酐和马来酸酐是特别优选的。

[0105] 这种方式可控制化合物(Aiii)或(Aiv)的亲核官能度并还可获得具有期望分子量和支化量的聚氨酯聚合物A而没有凝胶形成风险。

[0106] 在具体实施方案中,生物基烯属不饱和化合物(Aiii)或(Aiv)和(B)可通过下述方式获得:

[0107] ●使天然环氧化油与烯属不饱和羧酸化合物反应以获得烯属不饱和多元醇;

[0108] ●使所述烯属不饱和多元醇与环状酸酐反应以获得具有至少一个羧酸官能团的烯属不饱和多元醇。

[0109] 在这个实施方案中,酸酐优选是环状酸酐并优选是琥珀酸酐或马来酸酐。

[0110] 在一个实施方案中,烯属不饱和化合物(Aiii)具有20-500mg KOH/g,例如40-200mgKOH/g的羟基数。

[0111] 在一个实施方案中,烯属不饱和化合物(Aiv)具有20-800mg KOH/g,例如40-200mgKOH/g的羟基数。

[0112] 优选地,化合物(Aiii)和/或(Aiv)每分子携带2-5个烯属不饱和基团。

[0113] 在一个实施方案中,水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物包含至少一种不同于(Aiii)和(Aiv)的烯属不饱和化合物(B),其不含有能够与异氰酸酯反应的反应性基团,该

完全烯属不饱和化合物(B)不同于(Aiii)和(Aiv)。将这种物质通常加入烯属不饱和聚氨酯预聚物(A)以提供额外的期望性能。

[0114] 还可以的是,在导致化合物(Aiii)和(Aiv)的酯化反应期间,处于平衡的反应混合物含有其中所有能够与异氰酸酯反应的反应性基团与烯属不饱和酸反应且不再能够与异氰酸酯基团反应的部分。这些反应产物也构成所述至少一种不同于(Aiii)和(Aiv)且不含能够与异氰酸酯反应的反应性基团的烯属不饱和化合物(B)。

[0115] 在另一实施方案中,化合物(B)也可不同于预聚物(A)的生物基氨基甲酸酯丙烯酸酯。合适的生物基氨基甲酸酯丙烯酸酯可例如通过**Desmodur®**ECO N 7300和**Cardolite®**NX7202之间或**Desmodur®**ECO N 7300、**Cardolite®**NX7202和2-乙基-1,3-己二醇之间的完全化学计量反应获得。

[0116] 或者,化合物(B)本身或作为单独制备的乳液可被加入水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物中。

[0117] 化合物(Aiii)的量通常为聚氨酯预聚物(A)的10-50wt%,优选25-40wt%。

[0118] 化合物(Aiv)的量通常为聚氨酯预聚物(A)的10-50wt%,优选25-40wt%。

[0119] 化合物(B)的量通常为聚氨酯组合物的0-50wt%,优选0-25%。

[0120] 烯属不饱和化合物(Aiv)由0-40wt%的双酚A、优选0-20wt%的双酚A、最优选不使用双酚A制备。双酚A是用作可UV固化的(甲基)丙烯酸酯组合物的起始材料(通常作为双酚A二缩水甘油醚二丙烯酸酯)的常见化合物。由于与双酚A的毒性和生态毒性有关的健康和环境压力,避免其使用。相反,可使用较安全的替代物如基于丁二醇二缩水甘油醚、香兰素二缩水甘油醚、异山梨醇二缩水甘油醚、己二醇二缩水甘油醚、环己烷二甲醇二缩水甘油醚的丙烯酸酯或者杂环环氧化合物例如异氰脲酸三缩水甘油酯或其它类似替代物。

[0121] 从聚合物结构观点,化合物(Aiii)在预聚物(A)上引入末端烯属不饱和基团并充当预聚物(A)的封端分子。具有至少2个羟基的化合物(Aiv)提供具有侧挂烯属不饱和基团的链扩展和/或链支化。仅两种类型的生物基化合物的组合确保了更高的烯属不饱和水平,从而导致性能良好的涂层,并补充了聚合物中最高水平生物碳,从而提供了最高的碳足迹减少。

[0122] 单醇或多元醇(Av)

[0123] 在一些实施方案中,包含聚氨酯预聚物(A)的水性生物基可固化的聚氨酯组合物还可以由化合物(Ai)、(Aii)、(Aiii)、(Aiv)和(Av)的反应获得。

[0124] 单醇或多元醇(Av)不同于(Ai)、(Aii)、(Aiii)或(Aiv)并具有大于20wt%、优选大于40wt%、甚至更优选大于60wt%、最优选大于80wt%、最优选大于80%wt%的生物碳含量并含有至少一个能够与异氰酸酯反应的反应性基团。优选地,使用包含至少两个羟基的多元醇。

[0125] 单醇(Av)可为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、癸醇、十二烷醇、萜品醇等。

[0126] 优选地,化合物(Av)是选自下述的多元醇:脂族、脂环族或芳族二醇或多元醇,生物基糖,生物基糖醇,脂肪醇或脂肪醇二聚体,聚碳酸酯多元醇,聚酯多元醇,聚醚多元醇,聚丙烯酸酯多元醇,或其混合物。

[0127] 优选地,生物基糖醇或衍生物是乙二醇、甘油、二甘油、赤藓醇、阿拉伯糖醇、山梨

醇、异山梨醇、异甘露醇、异艾杜醇。

[0128] 化合物(Av)可得自植物油或淀粉。

[0129] 化合物(Av)也可作为(聚)乙氧基化或(聚)丙氧基化的单醇或多元醇,或(聚)内酯或(聚)丙交酯衍生物。

[0130] 化合物(Av)可为脂族或脂环族二醇或多元醇如1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、十二烷二醇、环己二甲醇。其还可为二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四乙二醇、四丙二醇、三羟甲基丙烷、双三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇。

[0131] 化合物(Av)可为聚酯多元醇,优选其数均分子量为至少400道尔顿且优选不超过4000道尔顿,最优选不超过1000道尔顿。聚酯多元醇还可以含有适合于氧化性空气干燥的残余乙烯不饱和。

[0132] 聚酯多元醇可为多元醇例如以上描述的多元醇与多羧酸优选二羧酸的反应产物。可用于形成这些聚酯多元醇的多羧酸可以是脂族、脂环族、芳族和/或杂环的。特别优选的二羧酸是琥珀酸、己二酸、酒石酸、乳酸、羟基乙酸、富马酸、马来酸、衣康酸、柠檬酸、柠康酸、中康酸、戊二酸、偏苯三酸、苯均三酸、均苯四酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸和重要的脂肪酸二聚体。可使用其它多羧酸,其中环状酯(如 γ -丁内酯或 ϵ -己内酯)、环状二酯(如乙交酯或丙交酯)或环状酸酐(如邻苯二甲酸酐或马来酸酐)。

[0133] 在使用聚酯多元醇的特别情况下,可使用聚羟基链烷酸酯(PHA)。PHA是通过包括细菌的多种微生物产生的聚酯,并意味着大范围的不同单体。碳水化合物和植物油通常用于发酵从而导致PHA的原材料。这些聚酯可呈现出一些结晶度并是生物降解和可堆肥的。它们通常具有好的耐水性并是热稳定和UV稳定的。本发明框架中合适的羟基化衍生物可例如通过聚酯的进一步酯交换获得。

[0134] 在使用聚酯多元醇的另一特别情况下,可使用呈现出残余羟基的线性或支化的聚乳酸及其衍生物。聚乳酸是在工业中发现越来越多使用的生物聚合物。

[0135] 在使用聚酯多元醇的又一特别情况下,也考虑由10,16-二羟基十六烷酸制成和通常来源于角质的线性或支化的聚合物。

[0136] 在本发明的框架中PHA和聚乳酸的羟基化衍生物还可被丙烯酸化为化合物(Aiii)和/或(Aiv)。

[0137] 化合物(Av)可为聚碳酸酯多元醇,优选其数均分子量为至少400道尔顿且不超过4000道尔顿,最优选不超过1000道尔顿。聚碳酸酯多元醇的实例因此是多元醇与光气、二烷基碳酸酯(例如二甲基碳酸酯)、二芳基碳酸酯(例如二苯基碳酸酯)或环状碳酸酯(例如乙烯和/或丙烯碳酸酯)的反应产物。

[0138] 化合物(Av)可为聚醚多元醇,优选其数均分子量为至少400道尔顿且不超过4000道尔顿,最优选不超过1000道尔顿。聚醚多元醇的实例为聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇以及其无规或嵌段共聚物。

[0139] 化合物(Av)也可作为聚丙烯酸酯多元醇,优选其数均分子量为至少400道尔顿且不超过4000道尔顿,最优选不超过1000道尔顿。其可包括例如由羟基化热自由基引发剂引发的存在羟基化链转移剂例如2-巯基乙醇的情况下通过(甲基)丙烯酸单体和/或(甲基)丙烯酰胺单体的(活性)自由基聚合制备的那些聚合物。

[0140] 化合物(Av)也可为聚酰胺多元醇。

[0141] 化合物(Av)可由木质素作为生物基原材料前体在本发明框架内要求的化学转变和官能化之后获得。

[0142] 优选的化合物(Av)是聚酯多元醇和聚碳酸酯多元醇。

[0143] 单醇可选自甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇、环己醇、庚醇、辛醇、癸醇、十二烷醇等。

[0144] 聚氨酯预聚物(A)中多元醇(Av)的总量通常为聚氨酯预聚物(A)的0-50wt%，优选0-30wt%，最优选0-15wt%。

[0145] 单胺或多胺(Avi)

[0146] 在一些实施方案中，水性生物基可固化的聚氨酯组合物包含聚氨酯预聚物(A)，其可以由化合物(Ai)、(Aii)、(Aiii)、(Aiv)、任选的(Av)和(Avi)的反应获得。

[0147] 优选地单或多胺化合物(Avi)是脂族、脂环族或芳族胺、二胺或多胺。

[0148] 化合物(Avi)包含能够从预聚物的残余异氰酸酯端基进行链封端或链扩展的活性氨基。扩链剂合适地为可溶于水的脂族、脂环族、芳族或杂环的伯或仲多胺，其具有至多36、优选至多12个碳原子。其也可为胍。通常根据聚氨酯预聚物中存在的残余异氰酸酯基团的量来计算使用的化合物(Avi)的总量。链扩展期间预聚物中的异氰酸酯基团与扩链剂(Avi)中的胺基团之比通常在约1:0.9-1:1、优选约1:0.95-1:1的范围内，基于当量。该比更优选为1:1以获得没有残余异氰酸酯基团的完全反应的聚氨酯聚合物。

[0149] 用于链扩展的多胺的平均官能度优选为2-4、更优选2-3。优选的多胺的平均官能度为2。本文可用的这种扩链剂(Avi)的实例包括胍、哌嗪、乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、2-甲基-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,12-十二烷二胺、异佛尔酮二胺、间二甲苯二胺、双(4-氨基环己基)甲烷、聚氧乙烯胺和聚氧丙烯胺(例如来自TEXACO的Jeffamines)及其混合物。

[0150] 用于链封端的胺的官能度为1。这样的胺的实例是甲胺、二甲胺、丙胺、异丙胺、二丙胺、二异丙胺、丁胺、二丁胺、异丁胺、二异丁胺、叔丁胺、二叔丁胺、戊胺、二戊胺、己胺、二己胺、苄胺、二苄胺。

[0151] 在本发明的另一实施方案中，胺(Avi)可携带额外官能团，如使用天然氨基酸如甘氨酸、丙氨酸或赖氨酸的情况。另一实例是N-(3-磺丙基)聚丙二醇二胺，钠盐(来自Rashig的Poly-EPS)。

[0152] 优选地，单胺或多胺(Avi)是生物基的并包含至少20wt%、优选至少40wt%、更优选至少60wt%、最优选至少80%的生物碳含量。

[0153] 这样的生物基单胺或多胺的实例是1,5-戊二胺。另一实例是来自Croda的Priamine 1073。

[0154] 优选不使用扩链剂化合物(Avi)。

[0155] 方法

[0156] 本发明另一方面涉及一种制备本发明的水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物的方法，其包括下述步骤：

[0157] (a) 任选地在化合物(B)的存在下，任选地在溶剂的存在下，由化合物(Ai)、(Aii)、(Aiii)、(Aiv)和任选的(Av)和/或(Avi)形成不饱和聚氨酯；

- [0158] (b) 任选地, 中和步骤(a)中形成的组合物;
- [0159] (c) 将步骤(a)或(b)中形成的组合物分散在水中以形成分散的不饱和聚氨酯;
- [0160] (d) 任选地通过将分散的不饱和聚氨酯与化合物(Avi)反应来进行扩链或链封端; 和
- [0161] (e) 任选地, 在真空下汽提工艺溶剂。
- [0162] 可在溶剂中完成步骤(a)中的形成不饱和聚氨酯。然后在步骤(d)之后通过在真空下在小于100℃的适当温度下汽提溶剂来去除所述溶剂。
- [0163] 在烯属不饱和聚氨酯预聚物使用多元醇(Av)制成的情况下, 则在步骤(a)中加入(Av)从而与化合物(Ai)、(Aii)、(Aiii)和(Aiv)反应。
- [0164] 在烯属不饱和聚氨酯预聚物使用多胺(Avi)制成的情况下, 则在步骤(a)中加入(Avi)从而与化合物(Ai)、(Aii)、(Aiii)和(Aiv)以及任选的(Av)反应。
- [0165] 所述方法还可包括使用中和剂的反应步骤(步骤b)。这可使得由化合物(Aii)提供的亲水基团转化为阴离子盐。
- [0166] 所述方法可通过使化合物(Ai)中存在的化学计量过量的异氰酸酯基团与化合物(Aii)、(Aiii)、(Aiv)以及任选的(Av)和(Avi)中存在的异氰酸酯反应性基团反应来完成。
- [0167] 通常以对应于反应混合物中由化合物(Ai)提供的异氰酸酯基团与由化合物(Aii)、(Aiii)和(Aiv)以及任选的(Av)和/或(Avi)提供的异氰酸酯反应性基团的当量比的比例, 来使用来自步骤(a)的反应物, 所述当量比为0.8:1-1.2:1, 优选约0.9:1-1.1:1, 最优选1:1。
- [0168] 在发生进一步链封端或链伸长的情况下, 残余异氰酸酯可然后与任选的化合物(Avi)反应。
- [0169] 反应优选在基本上无水条件下和在30℃-100℃、更优选50℃-100℃的温度下进行, 直至异氰酸酯基团和异氰酸酯反应性基团之间的反应基本上完成。通过用胺(通常是二丁胺)进行反滴定来测定异氰酸酯含量。
- [0170] 可通过加入5-40wt%、优选15-30wt%的溶剂以便减小预聚物的粘度和避免导致不期望支化或凝胶形成的副反应来促进反应。其优先是可溶于水的, 具有低的水沸腾温度(<100℃)。溶剂优选是丙酮或甲乙酮。
- [0171] 常使用催化剂来加速异氰酸酯与异氰酸酯反应性基团的反应。新癸酸铋比二月桂酸二丁基锡更优选。通常添加特定抑制剂以便防止烯属不饱和基团将在该反应期间已反应并导致凝胶。丁基羟甲苯比丁基羟苯甲醚、氢醌单甲醚和氢醌更优选。本领域技术人员完全知晓可用于促进该反应的催化剂和抑制剂的类型。
- [0172] 可以在本发明的框架中使用顺序工艺, 其中以两个或几个部分顺序和/或渐进地或者使用连续加料加入化合物(Ai)和/或化合物(Aiv)、(Aii)、(Aiii)、(Av)和(Avi)。这的原因是更好地控制反应的放热, 尤其是当不存在溶剂时。另一优势是以有利的方式控制聚合物的结构和分子量分布从而例如限制粘度。
- [0173] 在本发明的特别实施方案中, 有意地使由化合物(Ai)至(Avi)的反应提供的残余的游离异氰酸酯基团反应以产生脲基甲酸酯和/或双缩脲基团。这提供分子量提高和链支化, 这可有利于聚合物分散体的最终性能。
- [0174] 在(Ai)、(Aii)、(Aiii)、(Aiv)、(Av)和(Avi)(如果存在)的反应之后获得的预聚物

首先被中和(如果合适)并然后通过将预聚物加入水中或逆向通过将水加入预聚物中而分散在水性介质中。如果存在化合物(B),则其通常存在于在中和和分散步骤之前的预聚物中。通常,这种分散在高剪切混合下进行。

[0175] 当分散需要初步中和由化合物(Aii)提供的亲水基团(例如羧酸基团、磺酸基团或膦酸基团)为阴离子盐时,这优选通过向预聚物或水加入有机或无机中和剂来完成。合适的中和剂包括挥发性有机叔胺例如三甲胺、三乙胺、三异丙胺、三丁胺、N,N-二甲基环己胺、N,N-二甲基苯胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、N-甲基哌嗪、N-甲基吡咯烷和N-甲基哌啶。三乙胺是优选的。合适的中和剂包括非挥发性无机碱,其包含一价金属阳离子(优选碱金属例如锂、钠和钾)和本身没有保留在分散体中的阴离子(例如氢氧根、氢阴离子、碳酸根和碳酸氢根)。优选氢氧化钠。

[0176] 可根据待中和的酸基团的总量来计算这些中和剂的总量。酸基团和中和剂之间的摩尔比为1:0.5-1:1、优选1:0.8-1:1、最优选1:0.9-1:1。通常,使用约1:1的化学计量比,除非需要用强碱部分中和弱酸获得缓冲。

[0177] 任选地,添加另外的化合物(Avi),其包含能够进行预聚物的残余异氰酸酯端基的链扩展或链封端的活性氨基。这通常在水相中在5-90℃、优选15-30℃的温度下完成。在游离异氰酸酯自然水解成相应的胺并与其它残余异氰酸酯连续扩链以提供脲之后,水可充当扩链剂。

[0178] 通常根据聚氨酯预聚物中存在的残余异氰酸酯基团的量来计算使用的化合物(Avi)的总量。链扩展期间预聚物中的异氰酸酯基团与扩链剂(Avi)中的胺基团之比通常在约1:0.7-1:1、优选约1:0.9-1:1的范围内,基于当量。该比更优选为1:1以获得没有残余异氰酸酯基团的完全反应的聚氨酯聚合物。

[0179] 通常,在形成预聚物的分散体之后并当其含有沸点为小于100℃的挥发性溶剂时,汽提聚合物分散体。这通常在减压下并在20-90℃、优选40-60℃的温度下完成。添加额外的水以补偿汽提期间可能的水损失并固定分散体的期望固体含量。

[0180] 涂层

[0181] 本发明的水性生物基可能量固化的聚氨酯组合物在成膜和完全蒸发水之后提供涂层,之后进行紫外光(UV)辐射固化或电子束(EB)辐射固化。本发明的可辐射固化的组合物优选通过紫外辐射在存在光引发剂的情况下固化。

[0182] 所述涂层具有高生物碳含量,从而具有高度期望的材料碳足迹减少和循环性影响。特别地,根据本发明的生物基可能量固化的聚氨酯组合物提供具有用于保护和装饰大范围基材的高性能水平的硬涂层。此外,其提供与好的光学性质如透明度、清晰度、雾度和光泽度相关的优异粘附性。其也具有优异的耐机械和化学性质。

[0183] 本发明因此也涉及所述组合物用于制备油墨、清漆或涂料的用途并涉及一种用于制备油墨、清漆或涂料的方法,其中使用如以上描述的组合物。数字印刷(喷墨)和3D印刷也与本发明特别相关。

[0184] 由本发明的组合物制备的涂料、油墨或套印清漆还可包含添加剂例如光引发剂、热交联剂、润湿和流平剂、流变改性剂、消泡剂、蜡、着色剂、颜料或无机填料。

[0185] 在本发明的框架中,特别适合使用生物基添加剂。相关实例是使用Bayhydur ECO 701-90作为水可分散的生物基多异氰酸酯热交联剂用于2K双固化。

[0186] 所述聚氨酯组合物也可含有任何其它不同于本发明的聚合物分散体或乳液。优选地,这些聚合物分散体或乳液是生物基的并含有大于20%、优选大于40%、更优选大于60%、最优选大于80%的生物碳含量。最优选地,这些聚合物分散体或乳液含有烯属不饱和官能团如(甲基)丙烯酸酯基团。

[0187] 例如有利的是添加基于之前描述的天然环氧化油或天然环氧化脂肪酸的生物基水性乳液。环氧化大豆油是优选的。其与(甲基)丙烯酸部分或完全反应在环氧环的打开之后获得烯属不饱和醇或多元醇。使羟基与酸酐部分或完全反应以获得具有至少一个羧酸官能团的烯属不饱和化合物。酐优选是琥珀酸酐。产物然后用有机或无机碱部分或完全中和。优选氢氧化钠。其最后任选与乳化剂混合。优选HLB值为大于6、更优选大于8、甚至更优选大于10、仍更优选大于12、最优选大于14的非离子嵌段共聚物乳化剂。当在高剪切搅拌下在环境或中等温度下将水加入产物时,获得稳定的乳液,其具有35-65%的固含量且具有小于500nm、通常小于150nm的低液滴尺寸。

[0188] 本发明还涉及一种用如以上描述的组合物涂覆表面的方法,其包括下述步骤:

[0189] • 将所述组合物施加到表面上,

[0190] • 热干燥所施加的组合物,

[0191] • 使用高能紫外光,在光引发剂的存在下和/或暴露于高能电子束,来能量固化干燥的组合物。

[0192] 具体地,可有利地使用低能紫外光(LED灯)。紫外光也可由准分子灯提供从而提供固化处理期望的表面图案和光学性质(包括低光泽度)。

[0193] 或者,固化机制也可部分或全部是在固化温度下在本领域公知的热引发剂(通常为具有合适的分解半衰期的过氧化物或偶氮化合物)的存在下的热固化。

[0194] 本发明的组合物特别适合于制备用于木质家具和塑料弹性地面的涂料。

[0195] 下述的实施例说明本发明而没有限制本发明。

实施例

[0196] 原材料

[0197] I PD I=**Desmodur®**I,来自Covestro的异佛尔酮二异氰酸酯。产品用作反应物。

[0198] HD I=**Desmodur®**H,来自Covestro的己烷二异氰酸酯。产品用作反应物。

[0199] N7300=**Desmodur®**ECO N7300,来自Covestro的生物基戊烷二异氰酸酯三聚体。产品用作反应物。

[0200] MOD1071=生物基丙烯酸化聚酯二醇,其IOH为约80mg KOH/g且其通过环氧乙烷氧含量为约7%的环氧化大豆油与丙烯酸和琥珀酸酐的反应获得。产品用作反应物。

[0201] MOD1010=生物基丙烯酸化聚醚二醇,其IOH为约231mg KOH/g且其通过双酚A二缩水甘油醚二丙烯酸酯与丙烯酸的反应获得。产品用作反应物。

[0202] MOD450=生物基丙烯酸化聚酯醇,其IOH为约60mg KOH/g且其通过AV为约193mgKOH/g的脂肪酸二聚体与季戊四醇和丙烯酸的反应获得。产品用作反应物。

[0203] MOD706=生物基丙烯酸化聚酯醇,其IOH为约165mg KOH/g且其通过IOH为约631mgKOH/g的甘油丙氧酸酯与丙烯酸的反应获得。产品用作反应物。

[0204] MOD767=生物基丙烯酸化聚酯醇,其IOH为约117mg KOH/g且其通过丙烯酸羟乙酯与丙交酯的反应获得。产品用作反应物。

[0205] AE532=生物基甲基丙烯酸化醚醇,其IOH为约163mg KOH/g且其通过甲基丙烯酸缩水甘油酯与月桂酸的反应获得。产品用作反应物。

[0206] NX7202=来自Cardolite的**Cardolite®**GX7202。生物基腰果酚衍生的丙烯酸化单醇,其IOH为约145mg KOH/g。产品用作反应物。

[0207] NX7216=来自Cardolite的**Cardolite®**NX7202。生物基腰果酚衍生的丙烯酸化二醇,其IOH为约125mg KOH/g。产品用作反应物。

[0208] NX9201=来自Cardolite的**Cardolite®**NX9201。生物基腰果酚衍生的聚醚二醇,其IOH为约72mg KOH/g。产品用作反应物。

[0209] DMPA=来自Perstorp的二羟甲基丙酸。产品用作反应物。

[0210] BUTOH=来自Green Biologics的生物基丁醇。产品用作反应物。

[0211] N120=来自Perstorp的**Ymer®**N120,其是IOH=120mg KOH/g的聚乙二醇二元醇。产品用作反应物。

[0212] PDA=来自Lanxess的1,2-丙二胺。产品用作反应物。

[0213] BHT=来自Merisol的丁基化物羟基甲苯。产品用作自由基抑制剂。

[0214] BiND=**Valikat®**Bi 2010,来自Umicore的新癸酸铋。产品用作催化剂。

[0215] TEA=来自Arkema的三乙胺。产品用作中和剂。

[0216] NaOH 30%=来自Brenntag的作为水中30%溶液形式的氢氧化钠。产品用作中和剂。

[0217] SR4485=**Acticide®**SR4485,来自Thor的水基杀生物剂组合物。产品用作杀生物剂。

[0218] ACE=可从Brenntag得到的丙酮。产品用作工艺溶剂。

[0219] H₂O=软化水。

[0220] 实施例1 LVL341

[0221] 将184.7g的ACE,219.1g的MOD1071,25.1g的DMPA,140.3g的MOD450,44.6g的MOD706,0.39g的BHT和0.26g的BiND装入反应器。在环境温度下并在130rpm的搅拌下混合各产品。加热反应器夹套至70℃并以2l/kg/h的水平开始空气喷射。五次投加25.0g的IPDI,每次投加之后在反应器夹套保持在70℃下在回流下反应1小时。在最后成熟步骤之后,保持反应在回流下直至I(NCO)达到稳定在约0.30meq/g。将反应混合物冷却降至50℃并停止空气喷射。添加19.0g的TEA至反应器并以200rpm提高搅拌15分钟。在环境温度下将1029.0g的H₂O装入单独的分散容器并用搅拌器在400rpm速度下混合。在15分钟的时间段在50℃下将丙酮中的预聚物溶液转移至分散容器中以制备聚合物分散体。降低搅拌至150rpm同时加热反应器夹套至60℃。借助于真空泵逐步提高真空至100mbar同时防止过量的泡沫形成。继续溶剂汽提约5小时直至测定ACE水平小于0.1%。冷却反应器低于30℃。与一些额外的H₂O一起添加1.6g的SR4485以调节固体含量为约35%固体材料的目标。当完全均匀时,在100微米筛上从反应器中筛出。预聚物反应混合物中的异氰酸酯含量I(NCO)使用二丁基胺反滴定方法测定并以meq/g计表示。

- [0222] 根据实施例1的适应方法制备下述实施例,它们的详细重量组成参考表2。
- [0223] 实施例2LVL342B
- [0224] 实施例1的变体,使用NaOH 30%来中和。
- [0225] 实施例3LVL354
- [0226] 实施例1的变体,其中MOD706由NX7202替代。
- [0227] 实施例4LVL366
- [0228] 实施例1的变体,其中MOD706由MOD767替代。
- [0229] 实施例5LVL377
- [0230] 实施例1的变体,其中MOD706由AE532替代。
- [0231] 实施例6LVL360
- [0232] 实施例1的变体,其中DMPA由N120部分替代。
- [0233] 实施例7LVL368
- [0234] 实施例1的变体,其中MOD1071由NX7216替代。
- [0235] 实施例8LVL369
- [0236] 实施例1的变体,其中IPDI由N7300和BUTOH部分替代;由残余异氰酸酯与加入到新鲜分散体的PDA反应导致的链扩展。
- [0237] 实施例R1**BAYHYDROL®** ECO UV 2877
- [0238] **BAYHYDROL®** ECO UV 2877作为生物基市场参考,来自Covestro,具有35%生物碳。
- [0239] 实施例R2**UCECOAT®** 7788
- [0240] **UCECOAT®** 7788作为生物基市场参考,来自allnex,具有~1%生物碳。这种产品被用作透明涂层应用中的进入性能的内部基准。
- [0241] 实施例R3**UCECOAT®** 7733
- [0242] **UCECOAT®** 7733作为生物基市场参考,来自allnex,具有~5%生物碳。这种产品被用作透明涂层或着色应用中的高端性能的内部基准。
- [0243] 实施例R4**UCECOAT®** 7999
- [0244] **UCECOAT®** 7999作为生物基市场参考,来自allnex,具有~22%生物碳。这种树脂基于包含大于40%双酚A的Aiv型化合物制备。这种产品目标是高端性能水平以及内部大量生物碳和强的可持续发展定位。
- [0245] 实施例R5 LVL252
- [0246] 实施例1的变体,其中MOD1070由MOD1010替代和IPDI由N7300和BUTOH部分替代。该树脂基于包含BPA的化合物制备。
- [0247] 实施例R6 LVL272
- [0248] 实施例1的变体,其中MOD1070由NX9201替代。
- [0249] 实施例R7 LVL277
- [0250] 实施例1的变体,其中MOD1070由NX9201替代和IPDI由N7300和BUTOH部分替代。
- [0251] 实施例R8 LVL298

[0252] 实施例1的变体,其中MOD1070由NX9201替代;MOD706由NX7202替代;IPDI由HDI部分替代;TEA由NaOH 30%替代。

[0253] 液体分散体的测试方案

[0254] 固体含量

[0255] 水性聚合物组合物的固体含量在干燥1g分散体之后在2h期间在120℃下通过重量法测定,其以%表示。

[0256] 粘度

[0257] 水性聚合物组合物的粘度在25℃下使用锥板旋转式粘度计(参考Anton Paar MCR 92)测定,其以mPa.s表示。

[0258] pH

[0259] 水性聚合物组合物的pH根据DIN EN ISO 10390测定。

[0260] 平均粒度

[0261] 水性聚合物组合物的平均粒度通过动态光散射设备(参考Malvern Particle Analyzer Processor型号7027/4600SM)测定。其以nm计表示。

[0262] 最小成膜温度

[0263] 水性聚合物组合物的最小成膜温度(MFFT)通过在自动梯度加热的金属板上(参考覆盖期望温度范围的Rhpoint MFFT 90)施涂薄的湿涂层来测定。其以℃计表示。期望低值(<10℃)以使不需要聚结剂(提高VOC)来制备良好的均匀膜。

[0264] 干涂层的测试方案

[0265] 使用1.5%的**Omnirad®**500(光引发剂)和2%的**Additol®**VXW 6360(在施涂前以50%预先稀释在水中(增稠剂))来配制如本发明实例描述的水性树脂。在**BAYHYDROL®**ECO UV 2877的情况下,需要额外数量的10%丁基溶纤剂或1,2-丙二醇(助溶剂)和0.5%**BYK®**028(润湿剂)以便得到具有合适成膜和品质的涂层。

[0266] 不饱和水平

[0267] 不饱和量由列出的各材料计算,和是指聚合物中存在的丙烯酸或甲基丙烯酸缩水甘油酯的量。其以meq/g的聚合物组合物表示。

[0268] 在实施例R1的情况下,这个信息不可得并使用滴定。滴定方案通常包括使用氮杂-迈克尔加成的活化双键与吗啉的反应、之后过量的吗啉与乙酸酐的反应(形成酰胺衍生物和乙酸)、和乙酸与氢氧化钠和叔胺与盐酸的双滴定。

[0269] 固化前粘性

[0270] 将产物以50μm的湿层施涂在**Leneta®**片上并在50℃下干燥5min。在23℃下冷却和稳定之后,通过将手指压在涂层上并评价没有粘附的情况下分开手指的容易程度来测定涂层的残余粘性;其以1-5的等级表示(5=无粘性)。

[0271] 光泽度60°

[0272] 在白色Leneta板上用Meyer棒施涂50μm的湿层、然后在50℃下5min内干燥并用80W/cm Hg灯以5m/min的传送带速度UV固化之后,评价涂层的光泽度。其使用BYK Gardner Micro TRI-光泽度计按照DIN-67530标准使用60°的光入射来测定。期望高光泽度值以给涂覆的基材提供良好美感。

[0273] 发黄

[0274] 在白色Leneta板上用Meyer棒施涂50 μ 的湿层、然后在50℃下5min内干燥并用80W/cm Hg灯以5m/min的传送带速度UV固化之后,评价涂层的发黄。发黄(b值)使用色度计在固化之前和固化之后一小时测定。报道色度的差(Δb)。低发黄值保护涂覆基材的良好美感。

[0275] 耐污性

[0276] 在白色Leneta板上用Meyer棒施涂50 μ 的湿层、然后在50℃下5min内干燥并用80W/cm Hg灯以5m/min的传送带速度UV固化之后,评价涂层的耐污性。使用黑色酒精标记物(参考N70)以及用测试物质饱和的玻璃微纤维过滤器片与涂层接触放置16小时来施加污渍。所用的测试物质是芥末、咖啡、曙红、异丁烷胺、10%氨和50%乙醇。用使用水或异丙醇饱和的纸巾,通过几次摩擦清洗污渍。使用1-5等级视觉评价残余的污渍,5=无残留污渍。期望高耐污性以提供对抗任何家用产品溢出的最好涂层保护。

[0277] 耐溶剂性

[0278] 在白色Leneta板上用Meyer棒施涂50 μ 的湿层、然后在50℃下5min内干燥并用80W/cm Hg灯以5m/min的传送带速度UV固化之后,评价涂层的耐溶剂性。其用使用溶剂饱和的棉擦布的丙酮双摩擦直至去除涂层来评价。一次双摩擦等于向前和向后的来回动作。报道的值是穿透固化涂层组合物需要的双摩擦数。期望高耐溶剂性以提供对抗任何家用产品溢出的最好涂层保护。

[0279] Persoz硬度

[0280] 该方法测定在玻璃板上施涂的120 μ 湿涂层的表面硬度。将涂层在40℃下干燥20分钟并最终在80W/cm的UV-Hg灯下以5m/min固化。涂覆样品在24小时期间在调节室(20℃和50%湿度)中稳定并在表面上3个不同地方测定Persoz摆撞硬度。计算平均值并以秒计表示。期望高Persoz硬度以提供对抗任何仓库或家用恶化的最好涂层保护。

[0281] 耐指甲刮擦性

[0282] 在砂纸磨的白色密胺板上用Meyer棒施涂120 μ 湿层、然后在40℃下水蒸发20'、之后使用80W/cm Hg灯以5m/min的传送带速度UV固化之后,评价涂层的耐指甲刮擦性。在调节室(20℃和50%湿度)中24小时之后,通过将指甲以线性运动牢固地压在涂层上进行测试,和使用1-5等级评价由粘附性损失产生的视觉标记或损坏,5=没有可见的标记或损坏。期望高耐指甲刮擦性以提供对抗任何仓库或家用恶化的最好涂层保护。

[0283] 铅笔硬度

[0284] 在砂纸磨的白色密胺板上用Meyer棒施涂120 μ 的湿层、然后在40℃下水蒸发20'、之后使用80W/cm Hg灯以5m/min的传送带速度UV固化之后,评价涂层的铅笔硬度。在调节室(20℃和50%湿度)中24小时之后,通过使用固定直角的专用金属支架和施加的均匀压力,用硬度增加的尖锐铅笔刮擦固化的涂层进行测试。测试结果报道为大于该铅笔硬度涂层明显受损的铅笔硬度。铅笔硬度等级从软至硬为9B-8B-7B-6B-5B-4B-3B-2B-1B-HB-F-1H-2H-3H-4H-5H-6H-7H-8H-9H。期望高涂层硬度以提供对抗任何仓库或家用恶化的最好涂层保护。

[0285] 源于生物的碳含量和材料碳足迹减少

[0286] 使用ASTM D6866标准来测定源于生物的碳含量(%)。干燥样品并在升高的温度下催化转变成石墨,从而提供样品的总碳含量(%)。石墨的C14/C12同位素比使用加速质谱法

测定和然后使用现代乙二酸作为参考转换成源于生物的碳含量(%)。

[0287] 然后将源于生物的碳含量进一步转换成材料碳足迹减少(gCO₂/kg),其对应于大气中释放的CO₂的相当的节约,并假设中性观点来自植物光合作用期间相当的大气CO₂吸收。材料碳足迹减少用作生物聚合物的定量可持续发展性能;高的值表明更强的可持续性影响。

[0288] 结果

[0289] 表1显示是否用于制备水性生物基可能量固化的聚氨酯的化合物包含生物碳含量的每个实施例。

[0290] 表1:聚合物结构

[0291]

	Ai	Aii	Aiii	Aiv	Av	Avi	B
R2	0	0	BIO	0	0	/	BIO
R3	0	0	BIO	0	/	/	BIO
R4	0	0	BIO	0	/	/	BIO
R5	BIO	0	BIO	0	/	/	BIO
R6	0	0	BIO	/	BIO	/	BIO
R7	BIO	0	BIO	/	BIO	/	BIO
R8	0	0	BIO	0	BIO	/	BIO
1	0	0	BIO	BIO	/	/	BIO
2	0	0	BIO	BIO	/	/	BIO
3	0	0	BIO	BIO	/	/	BIO
4	0	0	BIO	BIO	/	/	BIO
5	0	0	BIO	BIO	/	/	BIO
6	0	0	BIO	BIO	/	/	BIO
7	0	0	BIO	BIO	/	/	BIO
8	BIO	0	BIO	BIO	/	BIO	BIO

[0292] /=不存在

[0293] 0=存在但不来自权利要求1的生物基原材料

[0294] BIO=存在来自权利要求1的生物基原材料

[0295] 表2a和b描述每个实施例和参考例(除了可商购得到的那些)所使用每种化合物的量。

[0296] 表2a-b:详细组成

实施例	对应的化合物	R5	R6	R7	R8
		<i>LVL252</i>	<i>LVL272</i>	<i>LVL277</i>	<i>LVL298</i>
ACE	溶剂	328.0	190.6	182.4	195.6
MOD1010	Aiv	76.2	—	—	197.9
NX9201	Av	—	218.4	149.8	158.5
DMPA	Aii	23.50	25.12	24.5	31.6

[0297]

[0298]

MOD450	Aiii	156.9	170.2	134.6	—
MOD706	Aiii	38.1	41.7	32.6	—
NX7202	Aiii	—	—	—	54.4
IPDI	Ai	77.7	116.6	66.4	97.0
HDI	Ai	—	—	—	47.7
N7300	Ai	136.5	—	117.2	—
BUTOH	Av	25.9	—	22.2	—
BHT	抑制剂	0.45	0.40	0.77	0.37
BiND	催化剂	0.35	0.32	0.30	1.05
TEA	中和剂	17.69	18.95	18.52	—
NaOH 30%	中和剂	—	—	—	30.5
PDA	Avi	4.62	3.38	3.52	—
SR4485	杀生物剂	1.60	1.70	1.63	3.00
H2O		996	1080	1031	1159

[0299]

实施例	对应的化合物	1	2	3	4	5	6	7	8
		<i>IRR</i> <i>1070</i>	<i>LVL</i> <i>342</i>	<i>LVL3</i> <i>54</i>	<i>LVL</i> <i>366</i>	<i>LVL</i> <i>377</i>	<i>LVL</i> <i>360</i>	<i>LVL</i> <i>368</i>	<i>LVL</i> <i>369</i>
ACE	溶剂	184.7	119.7	176	165.2	172.5	154.0	141.0	150.7
IRR1071	Aiv	219.1	142.0	204.5	189.0	204.5	171.8	—	121.7
NX7216	Aiv	—	—	—	—	—	—	114.1	—
DMPA	Aii	25.10	16.30	23.47	21.80	23.47	21.58	19.72	20.12
N120	Aii	—	—	—	—	—	14.80	—	—
MOD450	Aiii	140.3	90.9	130.9	121.6	130.9	121.6	130.9	93.5
MOD706	Aiii	44.6	28.9	—	—	—	38.7	41.7	38.3
NX7202	Aiii	—	—	52.5	—	—	—	—	—
MOD767	Aiii	—	—	—	54.1	—	—	—	—
AE532	Aiii	—	—	—	—	41.9	—	—	—
IPDI	Ai	124.9	80.9	116.6	108.2	116.6	108.2	116.5	62.4
N7300	Ai	—	—	—	—	—	—	—	97.5
BUTOH	Av	—	—	—	—	—	—	—	18.5
BHT	抑制剂	0.39	0.25	0.37	0.33	0.34	0.31	0.28	0.30
BiND	催化剂	0.26	0.09	0.13	0.13	0.14	0.12	0.11	0.12
TEA	中和剂	19.00	—	17.71	16.44	17.71	16.28	14.87	15.18
NaOH 30%	中和剂	—	16.20	—	—	—	—	—	—
PDA	Avi	—	—	—	—	—	—	—	5.20
SR4485	杀生物剂	1.60	1.04	1.53	1.43	1.50	1.34	1.83	1.96
H2O		1029	667	980	920	961	858	785	840

[0300] 表3a和b显示每个实施例的产品特性。清楚的是,生物基聚氨酯R1具有高MFFT,其强加了聚结剂的使用以在应用期间获得可接受的涂层质量。

[0301] 表3a-b:产品特性

[0302]

实施例	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
固体含量(%)	39.6	40.0	38.5	33.9	34.3	34.4	34.3	34.7
粘度(mPa.s)	81	250	50	63	151	338	1150	168
pH	7.6	7.4	7.5	8.0	7.4	7.5	7.6	7.4

[0303]

平均粒度 (nm)	156	75	90	78	83	58	47	66
MFFT (°C)	42	~0	~0	~0	~0	~0	~0	~0
不饱和度 (meq/g 聚合物)	0,24	1,40	3,10	3,59	2,80	2,24	1,84	2,88
实施例	1	2	3	4	5	6	7	8
固体含量 (%)	35.0	35.9	35.2	34.9	34.8	35.4	34.5	34.8
粘度 (mPa.s)	23	153	24	17	18	66	38	47
pH	7.3	7.2	7.4	6.7	7.2	7.1	7.6	7.5
平均粒度 (nm)	84	157	99	74	90	68	68	71
MFFT (°C)	~0	~0	~0	~0	~0	~0	~0	~0
不饱和度 (meq/g 聚合物)	3,02	3,02	2,86	2,80	2,92	2,94	3,26	2,38

[0304] 表4a和b显示实施例和参考例的涂层特性和性能。从表格清楚地看出,由本发明的水性生物基聚氨酯制成的涂层提供良好至优异的涂层性能。尤其是耐指甲刮擦性和丙酮双摩擦的结果令人惊讶地好。

[0305] 表4a-b: 涂层特性和性能

[0306]

实施例	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
参考	BA 2877	UC 7788	UC 7733	UC 7999	LVL252	LVL272	LVL277	LVL298
源于生物的碳含量(%)	35	1	2	22	34	44	49	41
碳足迹减少 (g CO2/kg)	/	25	50	545	850	1100	1225	1025
固化前粘性 (1-5)	5.0	3.0	4.0	5.0	2.5	2.0	1.5	2.5
光泽度 60°	92	93	93	93	93	90	94	94
变黄 (Δb)	0.2	0.5	0.5	0.5	0.8	2.0	0.4	0.9
耐污性 (1-5)	3.0	3.1	4.8	4.5	3.9	3.1	3.0	3.4
丙酮双摩擦	~90	>100	>100	>100	>100	~60	~30	~100
Persoz 硬度 (s)	211	247	325	330	280	122	103	92
耐指甲刮擦性 (1-5)	3	5	5	5	2	3	1	1
铅笔硬度	HB	HB/F	4H	2H	4H	HB	2B	2B

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8
参考	IRR 1070	LVL342	LVL354	LVL366	LVL377	LVL360	LVL368	LVL369
源于生物的碳含量(%)	46	46	48	47	46	44	33	48
碳足迹减少 (g CO2/kg)	1150	1150	1200	1175	1150	1100	825	1200
固化前粘性 (1-5)	4.0	4.0	2.5	4.0	4.5	3.9	2.0	4.0
光泽度 60°	91	88	92	90	91	91	97	92
变黄 (Δb)	0.6	0.6	0.6	0.5	0.6	0.4	0.9	0.5
耐污性 (1-5)	3.9	3.9	4.0	3.8	3.8	3.7	4.5	3.4
丙酮双摩擦	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	100
Persoz 硬度 (s)	218	145	112	220	255	147	273	187
耐指甲刮擦性 (1-5)	5	5	5	5	5	5	5	5
铅笔硬度	1H	4H	2H	1H	2H	2H	6H	1H