



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105051131 B

(45)授权公告日 2018.01.26

(21)申请号 201380066639.3

库苏姆·古赛因 卢永上

(22)申请日 2013.10.24

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105051131 A

代理人 丁业平 金小芳

(43)申请公布日 2015.11.11

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C09D 175/04(2006.01)

2012244167 2012.10.24 AU

C09D 5/00(2006.01)

2013205107 2013.04.13 AU

C09D 5/20(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.06.18

C09D 133/12(2006.01)

C09D 129/04(2006.01)

C09D 123/06(2006.01)

C09D 123/12(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/066605 2013.10.24

(56)对比文件

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/066633 EN 2014.05.01

US 5830443 A, 1998.11.03, 全文.

CN 102639326 A, 2012.08.15, 全文.

CN 101932781 A, 2010.12.29, 全文.

CN 102597139 A, 2012.07.18, 全文.

CN 101233199 A, 2008.07.30, 全文.

(73)专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

审查员 冯宁

(72)发明人 李科炫 法尔哈德·法塔希 陈葵
西乌德·M·艾哈迈德

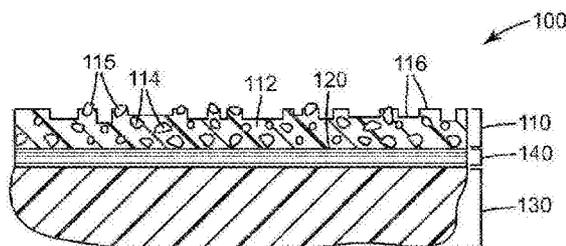
权利要求书2页 说明书18页 附图7页

(54)发明名称

涂层、组合物、涂覆制品和方法

(57)摘要

本发明公开了用于表面的涂层、涂料组合物、涂覆有涂层的制品以及涂覆的方法,其中所述涂层包含作为主要组分的聚氨酯和至少一种其他聚合物P2的聚合物共混物,所述至少一种其他聚合物P2与聚氨酯相比具有对所述待涂覆表面更高的剥离强度,固化时更高的断裂伸长率,和更低的玻璃化转变温度,所述聚合物共混物已被固化形成具有纹理化表面的可剥离柔性层。



1. 一种用于表面的涂层,包含
作为主要组分的聚氨酯和至少一种其他聚合物P2的聚合物共混物,所述至少一种其他聚合物P2与聚氨酯相比具有
对待涂覆表面更高的剥离强度,
固化时更高的断裂伸长率,和
更低的玻璃化转变温度,
所述聚合物共混物已被固化形成具有纹理化表面的可剥离柔性层。
2. 根据权利要求1所述的涂层,其中所述聚合物共混物不包括大于30 μm 的颗粒添加剂。
3. 根据权利要求1或2所述的涂层,还包含聚合物P3,所述聚合物P3与P2相比具有对所述待涂覆表面更高的剥离强度、固化时更高的断裂伸长率、或更低的玻璃化转变温度中的一者。
4. 根据权利要求1或2所述的涂层,其中聚合物P2选自由聚酯、聚氨酯-丙烯酸酯(PUA)、聚丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯和丙烯酸酯改性的聚烯烃构成的组。
5. 根据权利要求3所述的涂层,其中聚合物P2和/或聚合物P3选自由聚酯、聚氨酯-丙烯酸酯(PUA)、聚丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯和丙烯酸酯改性的聚烯烃构成的组。
6. 根据权利要求1或2所述的涂层,其中所述纹理化表面具有介于1 μm 至5 μm 之间的均方根(RMS)表面粗糙度。
7. 根据权利要求1或2所述的涂层,其中所述纹理化表面包括所述固化的聚合物共混物的表面上的裂纹。
8. 根据权利要求1或2所述的涂层,其中所述聚合物共混物通过干燥包含所述聚合物共混物的水性分散体而固化,所述水性分散体具有30 $^{\circ}\text{C}$ 或更低的最低成膜温度。
9. 根据权利要求1或2所述的涂层,还包括布置在所述涂层和所述表面之间的底漆层。
10. 根据权利要求9所述的涂层,其中所述底漆包含氟化合物、丙烯酸类聚合物、聚氨酯、聚氨酯丙烯酸酯、硅氧烷化合物、硅氧烷改性聚合物、石蜡、聚丙烯蜡、聚乙烯蜡以及它们的混合物中的至少一者。
11. 根据权利要求1或2所述的涂层,还包含低表面能添加剂。
12. 一种涂料组合物,包含:
水性聚合物分散体,所述水性聚合物分散体包含作为主要组分的聚氨酯和至少一种其他聚合物P2,聚合物P2与聚氨酯相比具有
对待涂覆表面更高的剥离强度,
固化时更高的断裂伸长率,和
更低的玻璃化转变温度,
所述聚合物分散体能够固化形成具有纹理化表面的可剥离柔性层。
13. 一种涂覆表面的方法,包括以下步骤:
提供包含水性聚合物分散体的涂料组合物,所述水性聚合物分散体包含作为主要组分的聚氨酯和至少一种其他聚合物P2,聚合物P2与聚氨酯相比具有
对待涂覆表面更高的剥离强度,
固化时更高的断裂伸长率,和
更低的玻璃化转变温度,

所述聚合物分散体能够固化形成具有纹理化表面的可剥离柔性层；
将所述涂料组合物施加在所述待涂覆表面上，以及
将所述涂料组合物固化以形成具有纹理化表面的可剥离柔性层。

涂层、组合物、涂覆制品和方法

技术领域

[0001] 本发明整体涉及涂层、组合物、涂覆有涂层的制品和涂覆方法。具体地讲，本发明涉及包含固化的聚合物共混物的涂层，该聚合物共混物形成具有纹理化表面的可剥离柔性层。

背景技术

[0002] 用于地板表面的聚合物基防滑涂层利用各种聚合物形成可提供良好表面摩擦的涂层。例如，环氧基涂层常用于各种地板表面来提供防滑性。由于聚氨酯涂层具有高硬度和光泽外观，它被广泛地用作地板涂层。然而，由于聚氨酯涂层表面摩擦较低，它在湿润的时候会变滑。可以向此类涂层中添加多种颗粒材料，以改善通过用户在表面行走建立的涂层与接触面之间的摩擦。例如，美国专利No.5,431,960描述了一种含粒子的涂层，该粒子从基础层向上突出，并在基础层以上呈现暴露的位置。

[0003] 一般来讲，去除磨损的聚合物基涂层包括对现有涂层的机械磨削或化学剥离，这可能既危险又昂贵还耗费人力。因此，存在对于能简单而便宜地去除并且提供良好表面摩擦的防滑涂层的需求。

发明内容

[0004] 在一个方面，提供了一种用于表面的涂层，该涂层包含作为主要组分的聚氨酯和至少一种其他聚合物P2的聚合物共混物，该至少一种其他聚合物P2与聚氨酯相比具有对待涂覆表面更高的剥离强度，固化时更高的断裂伸长率，和更低的玻璃化转变温度，所述聚合物共混物已被固化形成具有纹理化表面的可剥离柔性层。

[0005] 在另一个方面，提供了一种用于在表面形成可剥离柔性涂层的涂料组合物，该涂料组合物包含水性聚合物分散体，该水性聚合物分散体包含作为主要组分的聚氨酯和至少一种其他聚合物P2，该聚合物P2与聚氨酯相比具有对待涂覆表面更高的剥离强度，固化时更高的断裂伸长率，和更低的玻璃化转变温度，所述聚合物分散体可固化形成具有纹理化表面的可剥离柔性层。

[0006] 在另一个方面，提供了一种涂覆表面的方法，所述方法包括如下步骤：提供涂料组合物，该涂料组合物包含水性聚合物分散体，该水性聚合物分散体包含作为主要组分的聚氨酯和至少一种其他聚合物P2，该聚合物P2与聚氨酯相比具有对待涂覆表面更高的剥离强度，固化时更高的断裂伸长率，和更低的玻璃化转变温度，所述聚合物分散体可固化形成具有纹理化表面的可剥离柔性层；将该涂料组合物施加在待涂覆表面上；并将该涂料组合物固化以形成具有纹理化表面的可剥离柔性层。

[0007] 另一个方面涉及涂覆制品。在以下具体实施方式中将描述本发明的这些方面和其他方面。在任何情况下上述发明内容都不应理解为是对要求保护的主题的限制，该主题仅受本文所阐述的权利要求书的限定。

附图说明

[0008] 整个说明书中都参考了附图,其中类似的附图标号表示类似的元件,其中:

[0009] 图1A是施加到制品的具有纹理化表面的涂层的剖视图;图1B是施加到制品的具有纹理化表面和底漆层的涂层的剖视图;图1C是施加到具有预先存在的涂层的制品上的具有纹理化表面和底漆层的涂层的剖视图;图1D是施加到制品上的具有纹理化表面和颗粒添加剂的涂层的剖视图;图1E是施加到制品上的具有纹理化表面、颗粒添加剂和底漆层的涂层的剖视图。

[0010] 图2A示出具有粗纹理表面的涂层的放大视图照片;图2B示出具有细纹理表面的涂层的放大视图照片。

[0011] 图3A到图3F示出各种被涂覆的地板表面的近景照片。

[0012] 图4示出比较不同涂层的光泽度值和防滑性的条形图。

[0013] 图5A和图5B示出涂覆有常规涂层的表面在防滑性测试前后的照片。

[0014] 所述附图未必按比例绘制。然而,应当理解,在给定的图中使用数字来表示部件并非意图限制另一个图中用相同数字标记的部件。

具体实施方式

[0015] 本发明的各个方面提供柔性且可剥离的、具有纹理化表面以提供防滑性的防滑涂层。纹理化表面是由涂层干燥过程中涂层表面裂纹的形成而产生的。换句话说,本发明描述了其中将裂纹的形成用作增加涂层防滑性手段的涂层。另外,目前开发的聚氨酯基涂层克服了附着力差和刚度差的缺点。这些涂层提供了优良的可剥离柔性涂层材料,所述材料既有粘性又有可剥离性,还具有充分的柔性,可实现无开裂或剥落,因此易于除去。这些涂层提供了保护表面免受常规磨损和直接接触造成的撕裂的手段,同时有助于让用户在涂层被磨损时能够方便而便宜地除去涂层,无需传统的化学剥离器、机械磨床或打磨机。此外,在各种实施例中,所述涂层是能提供各种功能(诸如在湿/潮条件下防滑,同时保持其高光泽度特性)的颗粒材料的粘结剂。辅助特性,诸如抗微生物特性、脱水特性等,也可以通过加入合适的颗粒材料来实现。

[0016] 本说明书不限于本文示出的具体实例或数据。本文公开的组合物、涂层和方法能够有望被本领域技术人员在理解本发明后用各种方法制成、实践、使用、实施和/或成形。数字指示,诸如具体实施方式和权利要求书中用于指出各种结构或方法步骤的第一、第二和第三,并不意味着被理解为指示任何具体的结构或步骤,或此类结构或步骤的任何特定顺序或配置。本文描述的所有方法能够以任何合适的顺序被执行,除非本文另外指明执行顺序或执行顺序与上下文明显矛盾。本文提供的任何实例和所有实例或示例性语言(例如,“诸如”)的使用,仅仅是为了更好地阐明本发明,并不构成对本发明范围的限制,除非另有声明。说明书中的任何语言和附图中所示的任何结构都不应该被理解为表明任何不受权利要求书保护的元件对于本发明的实践是必不可少的。本文中使用的术语“包括”、“包含”或“具有”以及它们的变换意在涵盖其后所定义的特征及其等同物以及附加项。

[0017] 本文中值范围的列举意在分别指落在所述范围内的每个单独的值,除非本文另外指明,否则每个单独的值会以看似在本文中被单独列举的方式纳入说明书中。例如,如果组

成范围被表述为1%至50%，则意指诸如2%至40%、10%至30%、或1%至3%等的值都在本说明书中明确枚举。这些只是具体预期的例子，而所枚举的最低值和最高值之间并且包括所枚举的最低值和最高值的数值的所有可能组合被认为是在本发明中明确述及的。用于描述特定列举的量或量的范围的词语“约”的使用，意在表明所述量中包括非常接近该列举量的值，诸如在成形测量等情况下由于制造公差、仪器和人为误差，可能或自然会算入的值。

[0018] 除非另有说明，否则本文对任何文件的引用并不构成对任何这些文件形成本领域公知常识一部分的承认。参考文献中的任何探讨陈述了其作者的主张，并且申请人保留挑战本文引用的任何文件精确性和相关性的权利。本文引用的所有参考文献全文以引用方式并入，除非另外明确指明。

[0019] 在一个方面，本发明提供了一种包含聚合物共混物的可剥离柔性涂层，该聚合物共混物包含作为主要组分的聚氨酯和聚合物P2，该聚合物P2与聚氨酯相比具有对待涂覆表面更高的剥离强度以及固化时更高的断裂伸长率。

[0020] 在上下文中，术语“共混物”是指任何形式的聚合物共混物，包括具有两个玻璃化转变温度的不混容聚合物共混物(或多相聚合物共混物)、由于组分聚合物之间足够强的相互作用而呈现出宏观均匀物理特性的相容聚合物共混物，以及观察到具有一个玻璃化转变温度的单相结构的混溶聚合物共混物(均相聚合物共混物)。术语“可剥离的”是指可通过剥离被去除的特性。剥离强度是粘合剂粘结强度的量度，并且可通过多种测量进行定义，诸如每分离25mm第二部分粘结材料所需的平均负载，或者在分离角度为180度并且分离速率为6英寸每分钟(ASTM D-903)时，第二部分粘结材料所需的每单位宽度粘结线的平均负载。材料的断裂伸长率是指材料在断裂时的应变，表示为其初始长度的百分比。它是材料在被施加重量或力时将如何变形和应变方面对于材料柔性的量度，并且可以如在本申请中通篇引用的那样，以断裂伸长率来表示。根据定义，柔性材料具有高断裂伸长率，并且刚性较强的材料具有低断裂伸长率。因此，换句话讲，P2选自比聚氨酯对待涂覆表面表现出更大柔性和更高粘合剂粘结强度的聚合物。

[0021] 为了获得可剥离的涂层，聚合物P2选自相对于聚氨酯具有对待涂覆表面更高的剥离强度的聚合物。聚合物P2的剥离强度特性是不固定的，但是相对于存在的聚氨酯而言的。在示例性实施例中，聚合物P2具有大于5N/25mm，或更优选地大于10N/25mm，或在一些例子中大于20N/25mm或25N/25mm的剥离强度，使得当与聚氨酯共混时，涂层达到比仅聚氨酯时更大的剥离强度，介于约1N/25mm至20N/25mm之间，或在一些情况下介于1至10N/25mm之间，或优选地介于20N/25mm和25N/25mm之间。在一些实施例中，在所述涂层对表面的剥离强度足够低的情况下，可以手动进行剥离涂层的操作。在其他实施例中，在所述涂层对表面的附着粘结强度高，可以借助工具进行剥离，或通过涂层的不同部分掺入剥离片进行剥离。在一个示例性实施例中，涂层对表面的剥离强度(ASTM D1000)为约10N/25mm，或优选地约5N/25mm。参考各种技术文献，通过比较，各种3M Scotch Weld聚氨酯反应性粘合剂或结构粘合剂表现出普遍高于250-300N/25mm的剥离强度。

[0022] 为了获得柔性涂层，聚合物P2除了具有较高的剥离强度特性外，还具有比聚氨酯更高的断裂伸长率。根据具体的配方，各种聚氨酯涂层可显示小于25%，或小于50%，或小于100%的断裂伸长率值。聚氨酯的模量通常取决于聚合物链的结构以及聚合物链之间的相互作用。例如，用于与二异氰酸酯反应以形成聚氨酯的二醇的链长会影响聚氨酯的模量。

例如,如果长链多元醇与二异氰酸酯聚合,会形成柔性和弹性的聚氨酯,而短链二醇与二异氰酸酯聚合会形成柔性较差且弹性较差的聚氨酯。因此,聚合物P2的断裂伸长率特性是不固定的,但是相对于存在的聚氨酯而言的。在示例性实施例中,聚合物P2具有超过200%的断裂伸长率,或更优选地大于500%的断裂伸长率。

[0023] 为了获得涂层的纹理化表面,可以考虑所述聚合物共混物的总体玻璃化转变温度和包含该聚合物共混物的涂料组合物的最低成膜温度(MFFT)。通常,所述聚合物共混物的玻璃化转变温度被制定为高于室温,使得该聚合物共混物在室温下固化时可转变为玻璃态。例如,所述聚合物共混物的玻璃化转变温度可被制定为高于约10°C、或高于约30°C或高于约50°C。为了获得所述聚合物共混物的这一总体玻璃化转变温度,可以考虑聚氨酯、聚合物P2,以及任何其他聚合物P3等各自的玻璃化转变温度相加。聚氨酯通常具有范围广泛的玻璃化转变温度。根据用于与二异氰酸酯反应以形成聚氨酯的二醇的链长,所选择的聚氨酯可具有范围从低于-50°C到超过30°C或超过50°C的玻璃化转变温度。本发明涂层的示例性聚氨酯可具有高于0°C,或更普遍地介于约10°C到50°C之间的玻璃化转变温度。聚合物P2的玻璃化转变温度是不固定的,但是相对于存在的聚氨酯而言的。相应地,相比于涂层中存在的聚氨酯,聚合物P2具有更低的玻璃化转变温度。在一些实施例中,聚合物P2可选自具有低于25°C、或低于15°C、或优选地低于10°C的玻璃化转变温度的聚合物,而聚氨酯具有介于10°C至50°C之间的玻璃化转变温度。

[0024] MFFT也是在涂层上形成纹理化表面要考虑的因素。MFFT是指水性合成胶乳或乳液作为薄膜被铺在基材上将聚结的最低温度。可以使用乳液介质的MFFT的ASTM D2354-10e1标准测试方法来确定本发明涂层的MFFT。该标准解释了乳液涂层令人满意的膜完整性要求当水相蒸发时,所述介质的树脂部分聚结成连续的膜。MFFT是膜形成过程和涂层表面裂纹形成过程中的因素。要在涂层表面上形成裂纹图案,固化温度通常为室温,并且通常低于聚合物共混物的总体玻璃化转变温度。不束缚于理论,据了解,包含聚氨酯和聚合物P2等的聚合物共混物的水性分散体中水的蒸发导致聚合物粒子的逐渐聚结,并且随着聚合物粒子间的相互作用增大,涂层表面聚合物粒子的变形会导致裂纹图案的形成。通过把具有合适MFFT的涂料组合物和具有合适玻璃化转变温度的聚合物共混物配制在一起,可调整涂层表面上的固化行为和裂纹形态,这又使得纹理化表面可根据所述涂层的防滑表面摩擦要求来进行调整。在多个实施例中,涂料组合物具有通常高于30°C,或在某些情况下,高于40°C或高于50°C的最低成膜温度(MFFT)。在固化温度低于所述MFFT时,仍可提供MFFT低于30°C的涂料组合物。

[0025] 通常,纹理化表面具有不规则的表面结构,一种可被表征为裂纹结构的形态,该裂纹结构由聚合物共混物表面上随机聚结的聚合物粒子限定。在一些实施例中,所述纹理化表面具有介于0.1 μm 至20 μm 之间,或更具体地介于1 μm 至5 μm 之间的均方根(RMS)表面粗糙度。由于纹理化表面提供的高摩擦系数,聚合物共混物可不需要颗粒添加剂,其例子将包括防滑涂层中常用的砂砾或聚合物珠,并且其均方根(RMS)表面粗糙度大于30 μm 。在一些实施例中,可以添加颗粒添加剂来增加表面摩擦。

[0026] 在多个实施例中,P2可选自聚酯、聚氨酯-丙烯酸酯(PUA)、聚丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、丙烯酸酯改性的聚烯烃以及它们的组合。聚合物P2也可选自具有包括多元醇/聚醚/聚酯键的软链段区的柔软或弹性体热塑性聚氨酯,并与主要组分一具有包括氨基

甲酸酯键的硬链段区的聚氨酯混合。通常,聚合物P2可选自与聚氨酯相容的聚合物,即能够与聚氨酯均匀共混的聚合物。聚氨酯和聚合物P2都可以包含水分散性聚合物。任选地,可以考虑聚合物P2的成膜特性。在其他实施例中,P2包括压敏粘合剂(PSA)聚合物。合适的PSA聚合物的例子包括包含弹性体(如丙烯酸树脂、乙烯-乙酸乙烯酯、乙烯基醚和苯乙烯嵌段共聚物)的PSA。

[0027] 通过将聚氨酯与具有上述特性的聚合物P2共混,形成的涂层会变得可剥离和柔性。以这种方式,涂层可被形成直接附着到待涂覆表面上的单层,而无需表面底漆或中间粘合剂层或增粘剂。所述单层涂层可以通过施加一层涂层,或通过施加多层涂层来形成。一层涂层可适用于形成薄层,而2层、3层、4层或相继更多涂层的多层涂层可适用于形成厚层。就这一点而言,涂层厚度的范围可以从100微米或10微米或更薄的薄层到1000微米或10000微米或更厚的厚层。在一些地板涂层的实施例中,涂层的典型厚度范围为100微米至200微米。

[0028] 在一些情况下,待涂覆表面上预先存在的涂饰剂涂层可能会影响可剥离涂层与表面之间的附着力。具体地,由于涂层和表面之间的附着力水平不同,可能会出现可剥离性问题,从而导致涂层和表面之间的附着力水平过高或过低。例如,地板基材可能已涂覆有包含聚合物材料(诸如用于地板保护的丙烯酸类聚合物或聚氨酯涂层树脂)的各种地板涂饰剂涂层产品。这些不同的地板涂饰剂涂层可以提高或降低待施加的可剥离涂层的剥离强度,因此会影响待施加的涂层的可剥离性能。无论预先存在何种地板涂饰剂,为了保持可剥离性能一致,底漆涂层可以作为中间层被加入到待施加的可剥离涂层和预先存在的地板涂饰剂之间,即,在本实施例中,所述涂层还包括布置在涂层和表面之间的底漆层。该底漆层为可剥离涂层提供了可预测的界面,使得无论存在何种地板涂饰剂涂层,均可实现一致的可剥离性或剥离强度。因此,在上下文中,术语“底漆涂层”中引用的术语“底漆”在本文中也可与术语“底漆层”互换使用,表示一种通过将涂层对表面的附着力修改、提高或降低至适合所期望的剥离性能的水平,在待涂覆表面上涂底漆的材料。

[0029] 在一个实施例中,所述底漆层包含用于减小涂层对表面的附着力的防粘涂层。防粘涂层可包含表面活性剂,诸如具有低表面能的聚合物(如通过经硅氧烷或氟改性的丙烯酸类聚合物和聚氨酯聚合物所示例)或由氟化单体(其碳链氢在一定程度上被氟取代)合成的含氟聚合物。表现出相对低表面能的聚合物涂层,诸如石蜡、聚丙烯、聚乙烯和聚四氟乙烯(PTFE)也可适合作为防粘涂层。某些市售地板涂饰剂也可适合用作防粘涂层,如3M Scotchgard™乙烯基地板保护剂,和表现出低表面能的其他地板涂饰剂,诸如包含硅烷或氟的化合物和聚合物。在优选实施例中,所述底漆包含氟化合物、含氟聚合物或氟改性聚合物、丙烯酸类聚合物、聚氨酯、聚氨酯丙烯酸酯、硅氧烷化合物、硅氧烷改性聚合物、石蜡、聚丙烯蜡、聚乙烯蜡以及它们的混合物中的至少一者。

[0030] 可剥离涂层对地板表面的附着剥离强度也可通过如下方式被调整到所需的范围内:将表面活性材料,特别是低表面能添加剂直接掺入涂层中,而不使用底漆层,或任选地,将表面活性材料与上述段落中所述的底漆层相结合。例如,与用于底漆层的低表面能聚合物类似的低表面能聚合物可以作为附着力改性添加剂被加入到可剥离涂层或地板涂饰剂中。合适的低表面能材料的其他例子包括聚合物的含氟化合物表面活性剂,诸如3M Novec™含氟表面活性剂、得自道康宁公司(Dow Corning Inc.)的硅氧烷聚醚、低粘性的粘合剂(诸

如苯乙烯/丙烯酸共聚物微球)和六氟环氧丙烷(HFPO)。

[0031] 在另一个实施例中,所述底漆层包含用于增加涂层对地板表面的附着力的附着力促进剂。这在待涂覆表面包含低表面能材料,诸如聚丙烯、聚乙烯、聚四氟乙烯(PTFE)的情况下,或具有由地板木材随时间推移在表面上聚积的树脂/油/蜡的情况下可能是有用的。在其他例子中,例如底漆层是具有除附着力改性以外的其他功能的界面或中间层,诸如用作保护层的底漆层(例如,聚碳酸酯底漆层)、或者作为使可剥离层从基材表面内聚地分离的背衬、或着色层。

[0032] 在一个实施例中,所述涂层由不含增塑剂的涂层配方形成。不含增塑剂意味着该涂层至少是基本上或完全不含用于增加涂料组合物可塑性或流动性的常规增塑剂。就聚氨酯而言,邻苯二甲酸酯基增塑剂诸如二异辛基邻苯二甲酸酯(DIOP)或其他邻苯二甲酸酯已成为常用的增塑剂。不含此类化合物可使该涂料组合物不含增塑剂。由于邻苯二甲酸盐对人体的有害影响是有记载的,因此不含邻苯二甲酸盐的配方是可取的。可能会无意中存在微量或痕量的此类增塑剂,如小于0.1重量%,或者更优选地小于0.01重量%的组分,并且可被认为是基本上不含增塑剂。

[0033] 在一些实施例中,所述涂层还包含第三聚合物P3,第三聚合物P3具有对待涂覆表面更高的剥离强度和/或固化时比聚合物P2更高的断裂伸长率。同样地,聚合物P3的剥离强度和断裂伸长率特性是不固定的,但是相对于存在的聚合物P2而言的。聚合物P3可作为附着力和模量改性剂提供来补充P2,它可补偿P2弱附着力或高模量特性。第三聚合物P3的添加可用于实现仅通过将聚氨酯与聚合物P2结合时无法实现的涂层特性。例如,P3可选自固化时其自身能形成非常柔软和柔性的膜的聚合物。在其他实施例中,所述涂层还可包含固化时的玻璃化转变温度低于聚合物P2的第三聚合物P3。例如,可提供聚合物P3以降低聚合物共混物的总体玻璃化转变温度,同时补偿P2和/或聚氨酯玻璃化转变温度高的特性。

[0034] 在一个例子中,聚合物P2具有比聚氨酯高的剥离强度,但是其断裂伸长率类似于或略高于聚氨酯,并且聚合物P3选自断裂伸长率高于P2的聚合物,因此补偿了P2的低柔性。在另一个例子中,聚合物P2具有比聚氨酯高的断裂伸长率,但是其对于指定基材的附着力类似于或略优于聚氨酯,并且第三聚合物P3提供了比P2更好的对基材的附着力,因此补偿了P2的低剥离强度。因此,可选择聚合物P3来补偿聚合物P2较差的剥离强度和/或较差的柔性。根据需要补偿的P2的特性,P3可选自表现出大于700%或1000%的断裂伸长率、以及大于25N/25mm或大于30N/25mm的高剥离强度的聚合物。

[0035] P3也可选自具有其他特性的聚合物,如耐化学性和耐热性,或用于改变聚合物共混物的最低成膜温度(MFFT)玻璃化转变温度,或用于改变聚合物共混物的玻璃化转变温度。在一个实施例中,P3包含MFFT为约0°C或更低的聚合物,并且其玻璃化转变温度与最低成膜温度基本类似。这使得膜可以在室温下形成。在一个例子中,P3包含具有低于0°C的MFFT和1000%的断裂伸长率组合的聚合物,以便在不加入共溶剂的情况下促进膜的形成,并且为固化涂层赋予柔性特性。

[0036] 在包含聚氨酯和聚合物P2的涂层的实施例中,可以使用以下示例性的组分范围:所述涂层可包含60重量%至90重量%的聚氨酯,和10重量%至40重量%的聚合物P2(干固体组分)。在一个示例性实施例中,聚合物P2包含以如下量存在的聚丙烯酸酯,使得涂层中聚氨酯与聚丙烯酸酯的重量比介于1到10之间。在另一个示例性实施例中,聚合物P2是由包

括具有多元醇/聚醚/聚酯键的软链段区的聚氨酯,和包括具有氨基甲酸酯键的硬链段区的聚氨酯混合而成。根据上述内容,该涂层可包含以下任何组分组合:(i) 60%聚氨酯+40%的聚氨酯-丙烯酸酯,(ii) 70%聚氨酯+30%聚丙烯酸酯,(iii) 80%聚氨酯+20%聚氨酯,(iv) 90%聚氨酯+10%聚乙烯醇。其他可能的组合包括以下项:(i) 70%包括具有氨基甲酸酯键的硬链段区(例如,使用短链长二醇单体)的聚氨酯,与30%包括具有多元醇/聚醚/聚酯键的软链段区(例如,使用长链长单体)的聚氨酯共价偶联,(ii) 70%聚氨酯+30%聚丙烯酸酯,(iii) 70%聚氨酯+30%聚氨酯-丙烯酸酯,(iv) 60%聚氨酯+20%聚氨酯+20%聚氨酯-丙烯酸酯,(v) 70%聚氨酯+30%聚醋酸乙烯酯。

[0037] 在包含聚氨酯、聚合物P2和聚合物P3的实施例中,该涂层可包含60重量%至90重量%的聚氨酯,5重量%至30重量%的聚合物P2,以及5重量%至30重量%的聚合物P3。例如,该涂层可以包含以下组合物中的任一者:(i) 60%聚氨酯+30%聚氨酯-丙烯酸酯+10%聚乙酸乙烯酯;(ii) 70%聚氨酯+20%聚丙烯酸酯+聚酯。

[0038] 在一个优选的实施例中,所述涂层还包括分布或分散在聚合物共混物中的粒子。如上所述聚氨酯和聚合物P2以及任选地聚合物P3的聚合物共混物提供了一种方便剥离的柔性基质,用于固定提供各种功能的各种类型的颗粒材料。设想的颗粒材料的例子包括聚合物粒子、干燥剂、阻燃剂、防污材料、消毒剂、紫外线吸收材料、热吸收材料、光催化剂、芳香族化合物、杀虫剂、着色颜料、反射材料和高折射率材料。

[0039] 在一个实施例中,所述颗粒材料包括防滑颗粒料(或粒子)。防滑颗粒料的添加产生提供增加的牵引力及防滑性的防滑地板涂层,而仅聚合物涂层可能无法实现增加的牵引力及防滑性。防滑颗粒料可包含选自以下物质构成的组的有机物:聚烯烃、聚丙烯酸酯、聚酯、尼龙、聚碳酸酯、聚甲醛、含氟聚合物、苯乙烯和聚氨酯。防滑颗粒料可包含热塑性聚烯烃,诸如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚甲基戊烯(PMP)、聚丁烯-1(PB-1);以及聚烯烃弹性体,诸如聚异丁烯(PIB)、乙丙橡胶(EPR)和乙烯丙烯二烯单体(M级)橡胶(EPDM橡胶)。

[0040] 在一个优选的实施例中,防滑颗粒料包括聚丙烯(PP)颗粒料。PP颗粒料可以廉价购买。由于其密度和非极性的性质,它们被发现可提供良好的组成稳定性。当固化时,聚丙烯颗粒料被发现提供高防滑性,以及与聚氨酯类似的折射率(约1.4到1.5),这可以帮助保持涂层表面的高光泽度。在25℃下,其0.8g/cc的低密度可以提高最终涂层产品的贮存稳定性而不产生沉淀。另外,聚丙烯颗粒料的块状形状有助于防止产品在跌倒/滑倒事故中受到损伤。在示例性实施例中,涂层可使用包含1重量%至10重量%的聚丙烯颗粒料或优选地包含1重量%至5重量%的聚丙烯颗粒料的涂料组合物形成。

[0041] 防滑颗粒料还可包含选自如下物质构成的组的无机材料:碳酸钙、滑石、重晶石、粘土、硅酸盐、二氧化钛、炭黑、有机粘土、氧化铝和碳纳米管、玻璃泡、碳化硅、石英、氧化铈、二氧化硅、陶瓷粒子和地面矿物质。其他类型的材料,诸如离聚物、橡胶粒子、核壳粒子或耐高温的工程塑料聚合物,如聚醚醚酮(PEEK)和聚醚砜(PES)可用于实现防滑性。

[0042] 防滑颗粒料可具有介于10到1000微米之间,或在示例性实施例中,介于30至400微米之间的尺寸。也可以使用如图中所示的大粒子和小粒子的组合。在一些实施例中,所述粒子被选择为尺寸小于待施加的涂层的厚度。当需要高防滑性时,可选择超过涂层厚度的大粒子,以便粒子从涂层突起,从而为增加接触摩擦提供更大的表面接触。当粒子尺寸超过一定的尺寸阈值,由于较大粒子的光散射能力较低,该粒子可能会导致涂层失去其光泽的外

观。因此,如果光泽度是一个考虑因素,那么当防滑性和光泽度之间可达到可接受的平衡时,存在最佳范围。在一个实施例中,当配方包含尺寸介于约60到200微米之间的粒子时,此最佳范围随之出现。如用英式摆锤法防滑测试仪在潮湿条件下所测试,这种配方可表现出至少20BNP,或至少25BNP,或更优选地至少30BNP的防滑性;如用标准光泽计(ISO 2813)所测量,这种配方在60°下具有至少20GU,或至少30GU,或至少40GU,或更优选地至少50GU的光泽度。

[0043] 所述涂层中可存在基础添加剂,以实现在具体应用中所需的必要物理或化学特性。如下所述,在施加到待涂覆表面之前,可将基础添加剂加入到液体涂料组合物中。该添加剂可包含在涂层固化过程中蒸发掉的挥发性化合物,或者它可包含在固化后留在涂层中的非挥发性化合物。当选择聚合物P2来与聚氨酯形成部分不混溶的共混物时,可以加入极性或部分极性的有机共溶剂来使存在的聚合物混溶。可加入流变改性剂以控制组合物的粘度。例如,具体的应用可能需要组合物具备足够的粘性,以适当地悬浮组合物中的防滑粒子。因此,该组合物的粘度应有助于在实际施加之前,均匀地把粒子加载到涂敷器上。以下情况也可为重要的:该组合物的粘度使得当组合物被施加时不会过度流动,但允许涂敷器控制所得地板涂层的最终厚度。基础添加剂的其他例子包括消泡剂、流平剂和有机蜡乳液。要提供具有额外功能的涂层,也可以向涂层加入诸如杀生物剂、颜料、填料、着色剂、染料、防缩孔剂和防流挂剂的添加剂。

[0044] 参见图1A,图中示出了被涂覆表面100的横截面。涂层110是在待涂覆物品130的表面120上直接形成的。涂层110包含一种聚合物共混物,该聚合物共混物在固化时形成随机分布在涂层110的表面上的各种不规则尺寸的裂纹116。在一些实施例中,可将底漆层施加至待涂覆表面,诸如要涂覆物品时,涂层110可形成于具有可能已在使用和磨损的预先存在的涂层的表面。图1B示出另一个被涂覆表面100的横截面。底漆层140形成于物品130的表面120上,之后,涂层110再形成于底漆层140上。图1C示出另一个具有预先存在的涂层150的被涂覆表面100的横截面。底漆层150形成于预先存在的涂层150上,之后,涂层110再形成于底漆层150上。

[0045] 图1D和图1E示出了颗粒添加剂与纹理化表面涂层结合使用的例子。图1D示出了被涂覆表面100的横截面。涂层110是在待涂覆物品130的表面120上直接形成的。涂层110包含充当颗粒添加剂的基质112的聚合物共混物,并且该聚合物共混物在固化时形成随机分布在涂层110的表面上的各种不规则尺寸的裂纹116。防滑粒子分散在整个基质112中。在该图中,粒子114具有比涂层110的厚度小的直径,因此,它们仍然大量地嵌在涂层110内。一些表面粒子115可以随机存在于表面116上。表面粒子115的量可以随着更大量粒子114的使用而增加,以便相比于仅包含裂缝116来增强摩擦的表面116的摩擦系数,增加涂层110的表面116的摩擦系数。图1E示出另一个被涂覆表面100的横截面,其中底漆层140可被插入到涂层110和表面120之间。例如,该底漆层可用于调节涂层110和表面120之间的附着力。

[0046] 不同的裂纹图案可以通过使用具有不同特性的聚合物的不同组合来实现。图2A示出了具有大裂纹图案的涂层表面的放大视图,而图2B示出了具有细裂纹图案的涂层表面的放大视图。通常,包含具有高断裂伸长率特性(即,低模量、柔性)的聚合物的聚合物共混物经固化在表面上形成小尺寸、细裂纹的图案,其中裂纹看起来像是不连续/分开的。包含具有低断裂伸长率特性(即,高模量、刚性)的聚合物的聚合物共混物经固化会形成大尺寸且

具有良好连续性的裂纹图案。

[0047] 在另一个方面,提供了一种涂料组合物。所述涂料组合物包含水性聚合物分散体,该水性聚合物分散体包含作为主要组分的聚氨酯和至少一种其他聚合物P2,该聚合物P2与聚氨酯相比具有对待涂覆表面更高的剥离强度,固化时更高的断裂伸长率,并且更低的玻璃化转变温度。该聚合物分散体可固化形成具有纹理化表面的可剥离柔性层。

[0048] 术语“分散体”在上下文中符合IUPAC化学术语汇编(2007)中的定义,它将分散体定义为包含一个以上相的材料,其中至少一个相包括细分的相域,所述相处于胶体尺寸范围内且分布在整个连续相域中。所述水性聚合物分散体可以通过将第一聚合物分散体D1与包含聚合物P2的第二水基聚合物分散体D2混合而获得,所述第一聚合物分散体D1包含水基聚氨酯分散体(PUD),诸如从陶氏(Dow)商购获得的聚氨酯分散体(例如,SYNTEGRA[®]聚氨酯分散体),或从拜耳(Bayer)商购获得的聚氨酯分散体(例如,Bayhydrol[®]水性聚氨酯分散体或 Dispercoll[®]水性聚氨酯分散体)。P2选自相比聚氨酯具有对待涂覆表面更高的剥离强度,固化时更高的断裂伸长率,和更低的玻璃化转变温度的聚合物。D2可包含与D1共混时相容的任何合适的水基聚合物分散体。聚酯、聚氨酯-丙烯酸酯(PUA)、聚丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯和丙烯酸酯改性的聚烯烃的市售分散体可通过各种商品名进行标识,诸如巴斯夫(BASF)(例如,Acronal[®]水性聚丙烯酸酯分散体)或拜耳(Bayer)(例如,Bayhydrol A[®]水性聚丙烯酸酯分散体)或帝斯曼(DSM)(例如,NeoCryl[®]丙烯酸共聚物分散体或 NeoPac[®]聚氨酯-丙烯酸酯分散体)或拜耳(Bayer)(例如,Bayhdrol[®] E水性聚酯分散体)或阿赫玛(Achema)(例如,PVAD[®]聚醋酸乙烯酯分散体)或纽佩斯(Nuplex)(例如,Acropol[®]聚醋酸乙烯酯分散体)。在示例性组合物中,该组合物的聚合物组分包含50重量%至90重量%的聚氨酯,和10重量%至50重量%的聚合物P2。

[0049] 如果期望在涂层中包含聚合物P3来修改涂层特性,也可在涂料组合物中使用如上述段落中所述的包含聚合物P3的第三聚合物分散体D3。D3可包含与D1和D2共混时相容的水基聚合物分散体。在优选的实施例中,聚合物P3具有比聚合物P2更低的玻璃化转变温度。在示例性实施例中,该组合物的聚合物组分包含60重量%至90重量%的聚氨酯,5重量%至20重量%的聚合物P2,以及5重量%至20重量%的聚合物P3。

[0050] 由于该涂层能够在固化时形成纹理化表面,所以该涂料组合物可不需要颗粒添加剂在固化的聚合物共混物表面上形成突起来提高表面摩擦,虽然一些实施例可以使用这样的颗粒添加剂。如果使用颗粒添加剂,该涂料组合物可包括任何上述的粒子。

[0051] 该涂料组合物可还包含异氰酸酯固化剂。其他固化剂包括氮丙啶和碳二亚胺,它们可充当存在于聚合物共混物中聚合物的交联剂。

[0052] 可以在涂料组合物中使用极性有机共溶剂,使聚氨酯和聚合物P2以及任选地聚合物P3被纳入共同相中。聚结剂也可用于增加聚合物共混物的玻璃化转变温度。聚结剂和极性有机溶剂可选自各种极性有机化合物,诸如丁氧基双甘醇、丁基乙二醇、乙二醇乙醚和二甘醇乙醚(乙醚、亚烷基二醇醚诸如乙二醇单甲醚、乙二醇单己醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单

正丁醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单正丁醚、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、三丙二醇单甲醚、乙二醇单异丁醚、二甘醇单异丁醚、丙二醇单异丁基醚、乙二醇单苯醚、丙二醇单苯醚、乙二醇单甲醚乙酸酯以及它们的混合物。

[0053] 涂料组合物可包含在组合物的20重量%至60重量%之间的总固体聚合物组分。在典型的实施例中,固体组分为约30%至45%。聚氨酯与聚合物P2的比率可以在80重量%至90重量%的聚氨酯和10重量%至20重量%的聚合物P2之间变化。在涂料组合物中存在聚合物P3的情况下,聚氨酯与聚合物P2和P3的比率可以在例如80重量%至90重量%的聚氨酯、5重量%至10重量%的聚合物P2,以及5重量%至10重量%的聚合物P3之间变化。

[0054] 在另一个方面,提供了一种形成涂层的方法。该方法包括如下步骤:提供包含聚氨酯的第一聚合物分散体D1;提供包含聚合物P2的第二聚合物分散体D2,聚合物P2与聚氨酯相比具有对待涂覆表面更高的剥离强度、固化时比聚氨酯更高的断裂伸长率;以及在标准环境温度和压力下共混D1和D2。所提供的D1和D2的量应使得聚氨酯为主要组分并且P2为赋予该涂层柔性和可剥离性特性的改性剂。

[0055] D1和D2的共混物还可与颗粒材料,如防滑颗粒料进一步混合。它也可以与各种基础添加剂一起混合,诸如极性或部分极性有机共溶剂、流变改性剂、消泡剂、流平剂、和有机蜡乳液、杀生物剂、防流挂剂、防缩孔剂、彩色染料以及它们的组合。当希望在涂料组合物中引入第三聚合物P3作为附着力和模量改性剂时,D1和D2的共混物还可与包含聚合物P3的第三聚合物分散体D3进一步混合。例如,聚合物P3可比聚合物P2具有对待涂覆表面更高的剥离强度和/或固化时更高的断裂伸长率。

[0056] 在一个实施例中,将颗粒材料混合到组合物中的步骤可作为对聚合物分散体D1、D2进行共混之后的最后一个步骤来进行。为了在聚合物共混物中实现所述粒子的良好分布,持续进行搅拌直到实现粒子均匀分布。这可以在适度搅拌下进行,例如,在300到500rpm下搅拌5分钟或更长时间。

[0057] 在另一个方面,还提供了一种涂覆表面的方法。该方法包括如下步骤:提供包含水性聚合物分散体的涂料组合物,该水性聚合物分散体包含作为主要组分的聚氨酯和至少一种其他聚合物P2,该聚合物P2与聚氨酯相比具有对待涂覆表面更高的剥离强度,固化时更高的断裂伸长率,和更低的玻璃化转变温度,所述聚合物分散体可固化形成具有纹理化表面的可剥离柔性层;将该涂料组合物施加在待涂覆表面;并将该涂料组合物固化以形成具有纹理化表面的可剥离柔性层。

[0058] 在一个实施例中,所述组合物通过在低于聚合物共混物的玻璃化转变温度的环境温度下干燥该组合物来进行固化。在一些实施例中,聚合物共混物的玻璃化转变温度高于50°C,或优选地高于30°C。

[0059] 涂敷器可以包括拖把、刷子、滚筒或钢舒展辊(steel spreader),任选地借助刮刀。在一些实施例中,根据待施加的涂层厚度,每平方米待涂覆表面上施加了0.05到1升的涂料组合物。可将所述量的涂料组合物施加在单个涂层,或若干连续的涂层上。固化该涂层对于使挥发性溶剂蒸发,从而使存在于组合物中的聚合物相变到硬化状态是必要的。在一些实施例中,涂料组合物中聚合物共混物的玻璃化转变温度("T_g")高于或远高于室温。在一些示例性实施例中,如果P2和/或P3包含橡胶状弹性体,则T_g可低于室温,因此该涂层会相对柔软和柔性。在标准环境温度和压力(IUPAC)下干燥该涂层可以进行0.5到1个小时。

[0060] 实例1:聚氨酯-聚丙烯酸共混分散体的制备。

[0061] 合成。将已知商品名为Bayhydrol UH 2593/1 (拜耳材料科技 (Bayer Material Science))、和NeoRez R-2180 (帝斯曼利康树脂 (DSM NeoResins))、和Bayhydrol UH 240 (拜耳材料科技和Bayhydrol (Bayer Material Science and Bayhydrol))、和NeoPac E-122 (帝斯曼利康树脂 (DSM NeoResins)) 和Bayhydrol A 2651 (拜耳材料科技 (Bayer Material Science)) 的多种聚氨酯和聚氨酯-丙烯酸酯分散体在室温下温和搅拌5分钟以混合。任选地,可在聚合物分散体的混合物中加入少量的共溶剂,诸如丁氧基双甘醇、丁基乙二醇、乙二醇乙醚和二甘醇乙醚。在300rpm下搅拌该混合物5分钟。然后,将一些添加剂,诸如消泡剂、流平剂、有机蜡乳液、另外还有基于聚氨酯的增稠剂掺入该混合物并且温和搅拌。搅拌速度为300到500rpm,搅拌5分钟以形成均匀共混的涂料组合物。测量该涂料组合物的MFFT,其范围为8°C到21°C。使用粒度为60nm到200nm的聚合物粒子。样本涂料组合物的固体重量组分恒定保持在40%。

[0062] 表面涂覆工艺。在涂覆操作之前,清洗地板表面以除去地板上的灰尘和污渍。涂料组合物的量通常取决于地板上需要涂覆的膜的厚度。为了在667mm²或大致为26mm×26mm的瓷砖面积上实现0.15mm的涂层厚度,使用0.1升的涂层粘结剂。对于涂层,该涂料组合物被倾倒在地板瓷砖上并且用刷子和/或滚筒均匀涂覆。所述地板表面允许通过环境空气在室温下干燥0.5到2小时。根据涂覆的膜的厚度,干燥时间可能更长。通过光学分光镜(OM)观察地板表面的外观和裂纹图案的结构。

[0063] 图3示出涂覆有实例1中制备的涂层的多个表面,每个表面显示出不同的裂纹图案,即(a)没有涂层的纯乙烯基瓷砖表面;(b)Scotchgard Stone Protector™涂层;(c)具有低弹性模量的柔性聚合物分散体产生的小尺寸细裂纹图案;(d)具有高弹性模量的刚性聚合物分散体产生的大尺寸周期性裂纹图案;(e)(c)和(d)聚合物分散体的混合物产生的大尺寸径向裂纹图案;(f)3M Safety Walk™防滑胶带。在使用Scotchgard™石材防护剂进行涂覆的情况下,地板表面没有裂纹形成,并且表面具有无裂纹的外观。相反,一些聚合物(聚氨酯)分散体一旦被施加并干燥,便会在被涂覆膜的表面上显示出裂纹的形成。据发现,这些分散体通常具有高MFFT。具有低模量的柔性聚合物膜显示出小尺寸的细裂纹图案,其中裂纹是不连续和分开的(图3C)。另一方面,具有高弹性模量的刚性聚合物分散体通常显示出大尺寸且具有良好的连续性的裂纹图案(参见图3D)。当基础涂层溶液包含柔性和刚性聚合物分散体的混合物时,通常会观察到“混合的”裂纹图案(图3E)。所有带裂纹图案的膜均具有与3M Safety Walk™防滑胶带(图3F)类似的表面结构。一般来讲,与聚氨酯测试混合物相关的裂纹图案增加了地板表面的防滑性,使其与3M Safety Walk™胶带相当。

[0064] 性能评估。要确定被涂覆表面的防滑性、光泽度和剥离特性,在作为测试地板基材的乙烯基瓷砖上评价具有不同裂纹图案的地板表面。用英式摆锤法防滑测试仪在潮湿条件下测量防滑性。用Munro仪器有限公司(Munro Instruments Ltd.)的光泽计(20°和60°)测量光泽度。用英斯特朗(Instron)试验机针对剥离强度测试除去表面膜的能力在剥离操作期间视觉评估被涂覆膜的撕裂特性。基准表面包括1)未处理的乙烯基瓷砖(比较例1),2)用3M Scotchgard Stone Protector™涂层处理的乙烯基瓷砖(比较例2),和3)贴有3M Safety Walk™防滑胶带的乙烯基瓷砖(比较例3)。柔性聚氨酯分散体涂层用于试验样本1,并且刚性聚氨酯分散体涂层用于试验样本2,并且柔性和刚性聚氨酯分散体的混合物用于试验样本

3。

[0065] 涂覆有不同涂层的表面性能评估的实验结果列于表1中,并在图4中以图形化方式呈现。被涂覆膜上的所有裂纹图案都增加了涂层的防滑性。表1示出测试结果表格。

[0066] 然而应当注意,产生刚性表面涂层的聚氨酯分散体(如就试验样本2而言)很容易在防滑性测试期间由于这些膜较差的耐冲击性而断裂。防滑性的急剧降低是由防滑性测试中该涂层的破裂引起的。图5示出了当测试在刚性且有点脆的常规聚氨酯涂层上进行时,防滑性测试后出现的撕裂和断裂的裂纹图案。本发明的涂层(如通过实例3和4所示例)即使在防滑性测试后,仍可保持一致的裂纹图案。因此,具有低弹性模量的柔性聚合物对于在涂层表面上产生持久的开裂较为理想。

[0067] 表1.涂覆有不同涂层的表面的性能评估的实验结果表格。

[0068]

实例	MFFT* (°C)	%固体组分	粒度(nm)	粘度 (mPa·s)	防滑性 (BPN)	光泽度 (20°/60°)
比较例 1	N/A	N/A	N/A	N/A	15	1 / 8
比较例 2	-	13.0	~150	50	12	14 / 45
比较例 3	N/A	N/A	N/A	N/A	43	2 / 9
试验样本 1	8	40.0	200	250	37	8 / 18
试验样本 2**	21	40.0	60	250	40	9 / 20
试验样本 3	~15	40.0	60 (50%) 200 (50%)	250	38	10 / 24

[0069] 实例2:制备具有底漆层的涂层。

[0070] 在本实例中制备了多种涂料组合物,同时在本实例中引入了作为可剥离涂层和地板表面之间中间层的底漆层。此外,这些组合物包含选自用作表面摩擦增强剂的聚丙烯粒子的颗粒添加剂。该涂料组合物使用已知商品名为Bayhydrol UH 2593/1和NeoRez R-2180(以72重量%:28重量%的比率使用)的聚氨酯和聚氨酯-丙烯酸酯分散体来形成。在每个不同的底漆涂层上使用相同的可剥离涂层。任选地,可在聚合物分散体的混合物中加入少量的共溶剂,诸如丁氧基双甘醇、丁基乙二醇、乙二醇乙醚和二甘醇乙醚。在300rpm下搅拌该混合物5分钟。然后,将一些添加剂,诸如消泡剂、流平剂、和有机蜡乳液、另外还有基于聚氨酯的增稠剂掺入该混合物并且温和搅拌。最后,加入微米级的聚丙烯颗粒。搅拌速度为300到500rpm,搅拌5分钟以形成均匀共混的涂料组合物。

[0071] 本实例中测试了各种底漆。在比较例1中,未使用底漆。在实例1中,3M Scotchgard Vinyl Protector™产品(丙烯酸类聚合物)被用作底漆。在实例2中,3M Spangle Floor Finish™产品(也是丙烯酸类聚合物)被用作底漆。在实例3中,3M Scotchgard Vinyl Protector™和名为DSM AF-10™的氟改性水基丙烯酸类聚合物被用作底漆。在实例4中,3M Scotchgard Vinyl Protector™与非常薄的可剥离涂层(0.13mm)一起被用作底漆。在实例5中,石蜡被用作底漆涂层。在实例6中,聚丙烯被用作底漆层。

[0072] 对于涂覆过程,在涂覆操作之前,清洗地板表面以除去地板上的灰尘和污渍。用拖把将该底漆涂覆到地板表面上,并在室温下干燥少于30分钟。要在1.0m²的瓷砖面积上实现0.02mm的涂层厚度,使用0.02升的涂层粘结剂。对于可剥离涂层,将涂料组合物倾倒在涂覆

有底漆的地板瓷砖上并且用刷子和/或滚筒均匀涂覆。所述地板表面允许通过环境空气在室温下干燥0.5到1小时。根据涂覆的膜的厚度,干燥时间可能更长。涂料组合物的量通常取决于地板上需要涂覆的膜的厚度。要在667cm²或大致为26cm×26cm的瓷砖面积上实现0.15mm的涂层厚度,使用0.1升的涂层粘结剂。

[0073] 表2列出本实例中各种涂层和底漆层组合物以及被涂覆表面性能评估的测试结果。

[0074] 表2

[0075]

实例	底漆层	可剥离层厚度(mm)	聚丙烯粒子组分%	防滑性(BPN)	光泽度(60°)	剥离强度(N/25mm)
比较例 1	N/A	0.28	2.0	46	43	13.5
实例 1	丙烯酸聚合物(1)	0.25	2.0	45	36	0.5
实例 2	丙烯酸聚合物(2)	0.26	2.0	45	42	4.5
实例 3	丙烯酸聚合物 + 氟改性聚合物	0.24	2.0	44	39	2.4
实例 4	丙烯酸聚合物(1)	0.13	2.0	44	38	0.7
实例 5	石蜡	0.27	2.0	44	30	0.4
实例 6	聚乙烯	0.25	2.0	45	40	1.0

[0076] 剥离强度测试方法遵循90°剥离测试方法。如上述测试结果中可以看到的那样,比较例1显示当直接涂覆于地板表面上时最高的剥离强度。在其他实例中,当存在底漆层时,涂层显示适当较低的剥离强度,这意味着,底漆涂层可以使涂层被轻易剥离。使用氟化聚合物作为底漆层实现了所期望范围内的剥离强度,即涂层可以充分附着、也容易剥离。

[0077] 实例3: 聚氨酯-聚醋酸乙烯酯共混分散体的制备。

[0078] 合成。将聚氨酯分散体(Bayhydrol UH 2593/1,拜耳材料科技(Bayer Material Science))和聚醋酸乙烯酯分散体(Acropol 63893,纽佩斯工业有限公司(Nuplex Industries Ltd))在室温下温和搅拌5分钟进行混合。任选地,可在聚合物分散体的混合物中加入少量的共溶剂,诸如丁氧基双甘醇、丁基乙二醇、乙二醇乙醚和二甘醇乙醚。在300rpm下搅拌该混合物5分钟。将添加剂,诸如消泡剂、流平剂、和有机蜡乳液、另外还有基于聚氨酯的增稠剂掺入该混合物并且温和搅拌。搅拌速度为300到500rpm,搅拌5分钟直到获得均匀的涂料组合物。将该涂料组合物施加到地板表面并使其干燥,以形成纹理化表面。形成的涂层柔性且柔软,并且具有非常光滑且轻柔的触感。

[0079] 实例4: 聚氨酯-聚氨酯共混分散体的制备。

[0080] 合成。将第一聚氨酯分散体(Bayhydrol UH 2593/1,拜耳材料科技(Bayer Material Science))和第二聚氨酯分散体(NeoRez R-4000,帝斯曼利康树脂(DSM NeoResins))在室温下温和搅拌5分钟进行混合。任选地,可在聚合物分散体的混合物中加入少量的共溶剂,诸如丁氧基双甘醇、丁基乙二醇、乙二醇乙醚和二甘醇乙醚。在300rpm下

搅拌该混合物5分钟。然后,将一些添加剂,诸如消泡剂、流平剂、和有机蜡乳液、另外还有基于聚氨酯的增稠剂掺入该混合物并且温和搅拌。搅拌速度为300到500rpm,搅拌5分钟直到获得均匀的涂料组合物。将该涂料组合物施加到地板表面并使其干燥,以形成纹理化表面。形成的涂层显示出膜硬度,并且不是透明的膜,而是颜色有些朦胧(温和白色)的膜。

[0081] 实例5:聚氨酯-(聚丙烯酸酯)共混分散体的制备。

[0082] 合成。将聚氨酯分散体(NeoRez R-1004,帝斯曼利康树脂(DSM NeoResins))和聚丙烯酸酯分散体(Bayhydrol A 2651,拜耳材料科技(Bayer Material Science))在室温下温和搅拌5分钟进行混合。任选地,可在聚合物分散体的混合物中加入少量的共溶剂,诸如丁氧基双甘醇、丁基乙二醇、乙二醇乙醚和二甘醇乙醚。在300rpm下搅拌该混合物5分钟。然后,将一些添加剂,诸如消泡剂、流平剂、和有机蜡乳液、另外还有基于聚氨酯的增稠剂掺入该混合物并且温和搅拌。搅拌速度为300到500rpm,搅拌5分钟直到获得均匀的涂料组合物。将该涂料组合物施加到地板表面并使其干燥,以形成纹理化表面。类似于实例3,形成的涂层显示出膜硬度,并且不是透明的膜,而是颜色有些朦胧(温和白色)的膜。

[0083] 实例6:聚氨酯-聚丙烯酸酯共混分散体的制备

[0084] 合成。将聚氨酯分散体(Bayhydrol UH 240,拜耳材料科技(Bayer Material Science))和聚丙烯酸酯分散体(Bayhydrol A 2651,拜耳材料科技(Bayer Material Science))在室温下温和搅拌5分钟进行混合。任选地,可在聚合物分散体的混合物中加入少量的共溶剂,诸如丁氧基双甘醇、丁基乙二醇、乙二醇乙醚和二甘醇乙醚。在300rpm下搅拌该混合物5分钟。然后,将一些添加剂,诸如消泡剂、流平剂、和有机蜡乳液、另外还有基于聚氨酯的增稠剂掺入该混合物并且温和搅拌。搅拌速度为300到500rpm,搅拌5分钟直到获得均匀的涂料组合物。将该涂料组合物施加到地板表面并使其干燥,以形成纹理化表面。类似于实例3和4,形成的涂层显示出膜硬度,并且不是透明的膜,而是颜色有些朦胧(温和白色)的膜。

[0085] 实例7:作为防粘涂层的市售地板涂饰剂

[0086] 合成。将已知商品名为Bayhydrol UH 2593/1(拜耳材料科技(Bayer Material Science))、NeoRez R-2180(帝斯曼利康树脂(DSM NeoResins))、Bayhydrol UH 240(拜耳材料科技(Bayer Material Science))、NeoPac E-122(帝斯曼利康树脂(DSM NeoResins))和Bayhydrol A 2651(拜耳材料科技(Bayer Material Science))的多种聚氨酯和聚氨酯-丙烯酸酯分散体在室温下温和搅拌5分钟以混合。将一些添加剂,诸如消泡剂、流平剂、和有机蜡乳液在温和搅拌下掺入该混合物。然后加入微米级的聚丙烯颗粒并且将搅拌速度提高至300到500rpm,搅拌5分钟。最后,向聚合物分散体的混合物中缓慢加入少量的共溶剂,诸如丁氧基双甘醇、丁基乙二醇、乙二醇乙醚和二甘醇乙醚,在300rpm下搅拌5分钟以形成均匀共混的涂料组合物,该溶液的固体重量组分约40%。

[0087] 瓷砖涂覆方法。用3M™地板剥离器将阿姆斯壮公司(Armstrong Inc.)的特等纹理(Imperial texture)标准Excelon乙烯基组合物瓷砖剥离。用纱布将所示的2克地板涂饰剂产品施加到瓷砖被剥离的一面,并且将该涂层在环境条件下干燥30分钟。用纱布将所示的第二层2克地板涂饰剂产品施加到上述涂层之上,并且将该涂层在环境条件下按所示干燥30分钟或7天。然后用3M的9英寸宽的Scotchgard™地板保护剂涂敷垫将如表3所示的第一层40克防滑地板涂层溶液均匀施加到被涂覆瓷砖上,并且将该涂层在环境条件下干燥30分钟

至2小时,直到它变得无指痕干燥。用涂敷器将如表3所示的第二层35克防滑地板涂层溶液涂敷在被涂覆瓷砖的顶部上,并且将该最终涂层在环境条件下干燥24小时,以进行评估。

[0088] 评估。使用BYK-Gardner微三光泽计测试60度下的光泽度,光泽度为被涂覆瓷砖上5个均匀间隔位置的平均值。使用詹姆斯机根据ASTM D2047-82测量干燥瓷砖上的静态摩擦系数(静态COF)。使用Instron测量在90度剥离时其余被涂覆瓷砖的防滑地板涂层的剥离强度。剥离的失效模式被记录为“干净分层”或“内聚破坏”,紧随其后会指示剥离发生的界面。“干净分层”表示涂层剥离干净,在瓷砖的剩余部分无残留,而“内聚破坏”表示在瓷砖的剩余部分有可见残留。剥离发生的界面用“FC”(地板涂饰剂涂层)和瓷砖之间,或“AS”(防滑涂层)和“FC”之间来表示。用厚度计测量被剥离膜的厚度。

[0089] 在如上所述的防滑地板涂层下评估如表3所示的七种地板涂饰剂产品。在涂覆第一层防滑地板涂层之前,将第二层地板涂饰剂涂层干燥30分钟。结果表明,无论下方使用何种地板涂饰剂产品,该防滑地板涂层都具有类似的防滑特性和光泽的外观。相比之下,防滑地板涂层膜的可剥离性高度依赖于下方的地板涂饰剂产品。在比较例1到5中,无法将防滑地板涂层膜从诸如Spangle™地板涂饰剂、Scotchgard™低维护25地板涂饰剂、Scotchgard™弹性地板保护剂、High Mileage®地板涂饰剂和 Vectra®地板涂饰剂的地板涂饰剂产品上剥离干净,膜被撕裂或残留在被涂覆瓷砖的剩余部分上。另一方面,在本发明实例1和2中,可将防滑地板涂层膜从具有相对较低剥离强度的Scotchgard™乙烯基地板保护剂和 Castleguard®地板涂饰剂上剥离干净。

[0090] 实例8-作为防粘涂层的市售地板涂饰剂

[0091] 防滑地板涂层从被涂覆地板的防粘特性高度依赖于施加防滑地板涂层前地板涂饰剂产品的干燥时间(即,固化程度)。采用与实例7中所述测试流程的类似的测试流程,表4示出采用选定的地板涂饰剂产品在干燥时间为30分钟和7天下的比较,其中无论下方是何种地板涂饰剂产品及其干燥时间多长,所述防滑地板涂层均得到类似的防滑特性和光泽外观。例如,在比较例2和3中,在仅干燥30分钟的情况下剥离时会出现内聚破坏,而与之相比在本发明实例3和4中,Scotchgard™低维护25地板涂饰剂和Scotchgard™弹性地板保护剂需要长达7天的长时间干燥以使涂层从乙烯基瓷砖上剥离干净。另一方面,在本发明实例1和2中,对于Scotchgard™乙烯基地板保护剂和 Castleguard®地板涂饰剂而言,30分钟的干燥足以使防滑地板涂层能够剥离干净,而在比较例6和7中,7天的干燥会导致剥离时出现内聚破坏。

[0092] 实例9-地板涂饰剂产品中防粘剂的添加

[0093] 也可通过在地板涂饰剂产品中添加防粘剂,诸如HFPO(六氟环氧丙烷,西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich)),来修改防滑地板涂层从地板涂饰剂产品的防粘特性。采用与实例7中所述测试流程类似的测试流程,表5示出在比较例1中发生了内聚破坏,而在本发明实例5中,Spangle™地板涂饰剂中1重量%HFPO的添加使防滑地板涂层能够剥离干净,同时不影响防滑地板涂层的防滑性。

[0094] 实例10-防滑地板涂层溶液中防粘剂的添加

[0095] 防滑地板涂层的防粘特性也可以用防粘剂诸如氟化聚氨酯(FPU-1)进行修改,而

不会使其防滑性能产生不利变化。所述FPU-1聚氨酯分散体按照以下方式进行制备。向配备有机械搅拌器、温度计、冷凝器和氮气入口的500mL四颈圆底烧瓶中装入51.07g Desmodur C 2100多元醇(Mw=1000;购自拜耳(Bayer))和44.42g H12MDI(Desmodur W,购自拜耳(Bayer))。在78℃、存在基于总固体计0.01重量%的二月桂酸二丁基锡(西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich))的情况下搅拌进行加聚反应。反应1小时后,添加4.5g二羟甲基丙酸(DMPA;购自TCI公司(TCI))和20克甲乙酮(MEK)。然后将该反应进行约2小时,直至DMPA溶解形成均匀的溶液。用标准二丁胺反滴定法测定预聚物的NCO组分。获得NCO的理论值后,紧接着进行扩链,加入3.06g的1,4-丁二醇(1,4-BDO;购自J.T.Baker公司(J.T.Baker))和0.57g氟化C4二醇,并使其反应1.5小时以形成聚氨酯预聚物,然后用0.53克氟化C4一元醇反应1小时后终止反应。将所得的预聚物冷却至40℃,并通过加入三乙胺(3.4g,购自EMD化学品公司(EMD Chemicals))中和30分钟。通过在聚氨酯预聚物中缓慢加入水并剧烈搅拌制得水性分散体。只要该预聚物一分散,就在搅拌下缓慢加入溶于5.0g水的2.65g乙二胺(购自阿法埃莎公司(Alfa Aesar))以进一步扩链。40℃下在旋转蒸发仪上除去MEK,得到固体组分为35重量%的聚氨酯分散体。通过掺入如实例7中所述的FPU-1来制备防滑地板涂层溶液。采用与实例7中所述测试流程类似的测试流程,表6示出当下方存在Scotchgard™乙烯基地板保护剂或Castleguard®地板涂饰剂时,防滑地板涂层配方B中的氟组分不会影响涂层的防滑性能和光泽外观。然而,在本发明实例6和7中,将FPU-1掺入到防滑地板涂层中会显著改善其可剥离性。

[0096] 在另一个方面,提供了涂覆制品。本文所述的涂层适用于涂覆需要保护、洁净度、光泽度、耐擦性和/或防滑性的任何制品或任何表面。这种表面包括家具、准备食物的表面、墙壁、货摊、柜台、卫浴洁具等,尤其是需要防滑的地板。待涂覆表面可由各种各样的材料制成,包括但不限于:丙烯酸瓷砖、陶瓷砖、大理石、石料、金属和木质层压板、水磨石、陶瓷、油毡、塑料、橡胶、混凝土、乙烯基组合物瓷砖(“VCT”)和玻璃。有利的是,该涂层也适用于具有可预先施加并且通过使用已磨损的预先存在的涂层(如丙烯酸或聚氨酯涂层)的制品或表面。无需将所述预先存在的涂层除去,即可方便地施加本发明的涂层,从而提供表面保护、洁净度、光泽度、耐擦性和/或防滑性。

[0097] 虽然已特别参照本文所述的优选实施例描述了本发明,但本领域的技术人员应当理解本发明的变型和修改是可以被实现的,同时也在如本文示出的下述权利要求书所定义的本发明的范围内。

[0098]

表 3. 用在防滑地板涂料下粘涂层层的地板涂饰剂产品的评估。

实例	地板涂饰剂产品	供应商	剥离	剥离强度(lb/F)	静态 COF	60 度下的光泽度	膜厚度(mm)
比较例-1	Spangle [®] 地板涂饰剂	3M	AS/FC 和 FC 瓷砖上的内聚破坏	0.85	0.75	40	0.32
比较例-2	Scotchgard [™] 低维护 25 地板涂饰剂	3M	AS/FC 上的内聚破坏	0.67	0.74	37	0.35
比较例-3	Scotchgard [™] 弹性地板保护剂	3M	内聚破坏, 撕裂膜	2.71	0.73	38	0.26
比较例-4	High Mileage [®] 地板涂饰剂	泰华施(Diversey)	AS/FC 上的内聚破坏	1.26	0.72	37	0.32
比较例-5	Vectra [®] 地板涂饰剂	泰华施(Diversey)	AS/FC 上的内聚破坏	0.67	0.76	37	0.27
本发明-1	Scotchgard [™] 乙烯基地板保护剂	3M	在 AS/FC 上干净	0.23	0.72	46	0.27
本发明-2	Castleguard [®] 地板涂饰剂	巴克耶国际有限公司 (Buckeye International)	在 AS/FC 上干净	0.66	0.72	34	0.29

表 4. 性能对第二层地板涂饰剂产品和第一层防滑地板涂料之间的干燥时间的依赖性。

实例	地板涂饰剂产品	第二层地板涂饰剂产品和第一层防滑地板涂料之间的干燥时间	剥离	剥离强度(lb/F)	静态 COF	60 度下的光泽度	膜厚度(mm)
比较例-2	Scotchgard [™] 低维护 25 地板涂饰剂	30 分钟	AS/FC 上的内聚破坏	0.67	0.74	37	0.35
本发明-3	Scotchgard [™] 低维护 25 地板涂饰剂	7 天	在 FC/瓷砖上干净	0.34	0.72	31	0.29
比较例-3	Scotchgard [™] 弹性地板保护剂	30 分钟	内聚破坏, 撕裂膜	2.71	0.73	38	0.26
本发明-4	Scotchgard [™] 弹性地板保护剂	7 天	在 FC/瓷砖上干净	1.83	0.73	40	0.34
本发明-1	Scotchgard [™] 乙烯基地板保护剂	30 分钟	在 AS/FC 上干净	0.23	0.72	46	0.27
比较例-6	Scotchgard [™] 乙烯基地板保护剂	7 天	AS/FC 上的内聚破坏	0.59	0.70	37	0.34
本发明-2	Castleguard [®] 地板涂饰剂	30 分钟	在 AS/FC 上干净	0.66	0.72	34	0.29
比较例-7	Castleguard [®] 地板涂饰剂	7 天	AS/FC 上的内聚破坏	1.15	0.72	40	0.24

[0099]

表 5.性能对地板涂饰剂产品中防粘剂 HFPO 的依赖性。

实例	地板涂饰剂产品	HFPO	剥离	剥离强度(lb/F)	静态 COF
比较例-1	Spangle™地板涂饰剂	否	AS/FC 和 FC/瓷砖上的内聚破坏	0.85	0.75
本发明-5	Spangle™地板涂饰剂	有	在 AS/FC 上干净分层	1.13	0.70

表 6.性能对防滑地板涂料中防粘剂 FPU-1 的依赖性

实例	地板涂饰剂产品	FPU-1 是否存在?	剥离	剥离强度(lb/F)	静态 COF	60 度下的光泽度	膜厚度(mm)
比较例-6	Scotchgard™ 乙烯基地板保护剂	否	AS/FC 上的内聚破坏	0.59	0.70	37	0.34
本发明-6	Scotchgard™ 乙烯基地板保护剂	是	在 AS/FC 上干净分层	0.60	0.74	30	0.29
比较例-7	Castleguard® 地板涂饰剂	否	AS/FC 上的内聚破坏	1.15	0.72	40	0.24
本发明-7	Castleguard® 地板涂饰剂	是	在 AS/FC 上干净分层	0.53	0.72	37	0.25

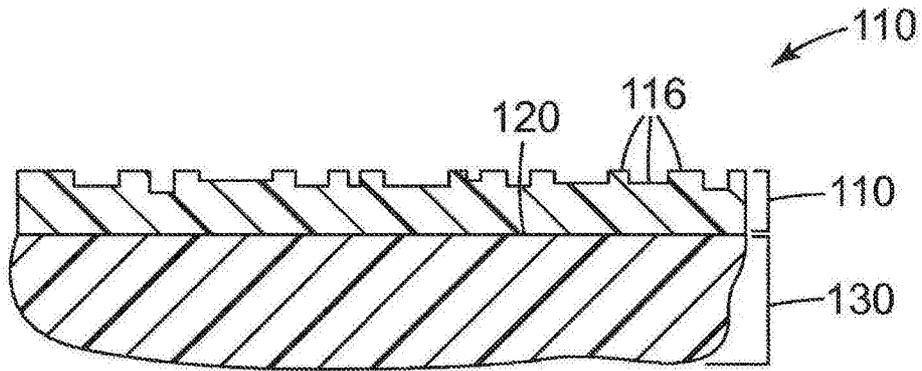


图1A

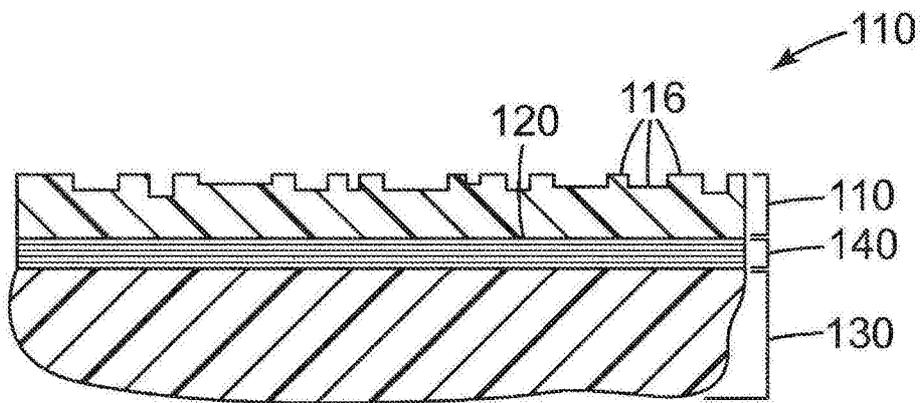


图1B

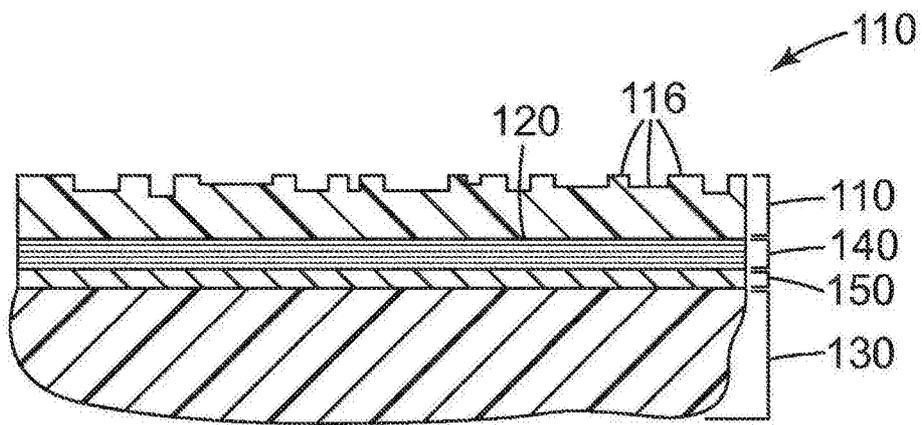


图1C

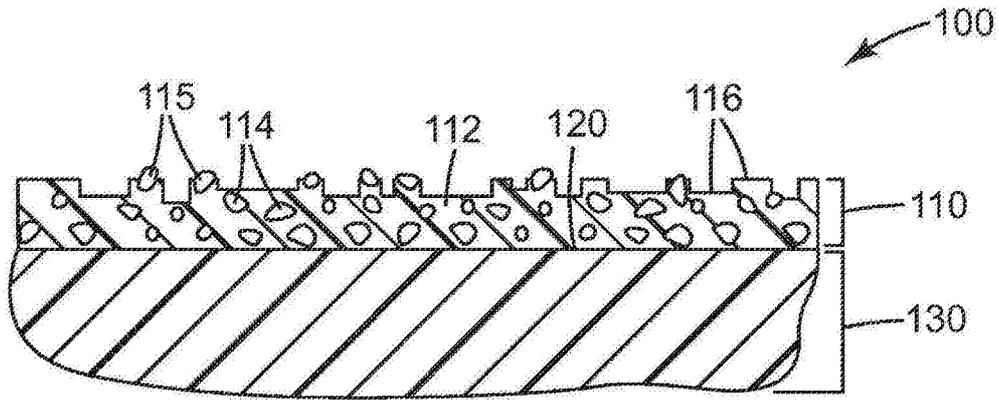


图1D

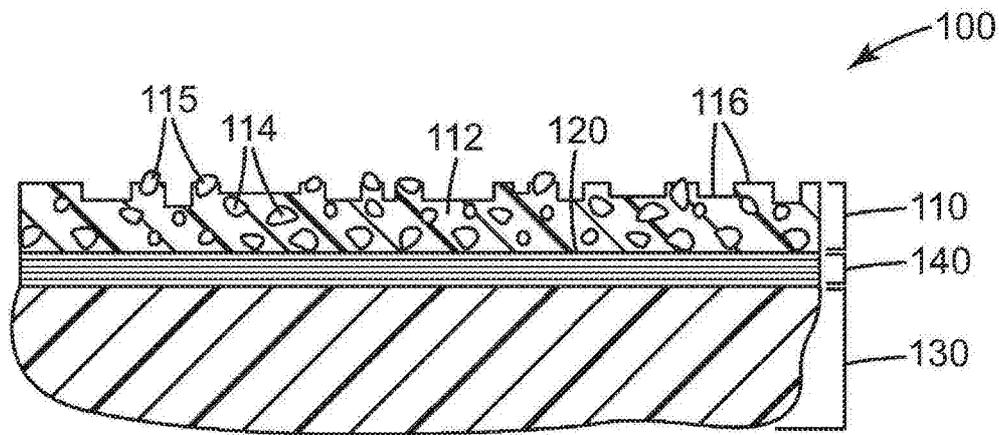


图1E

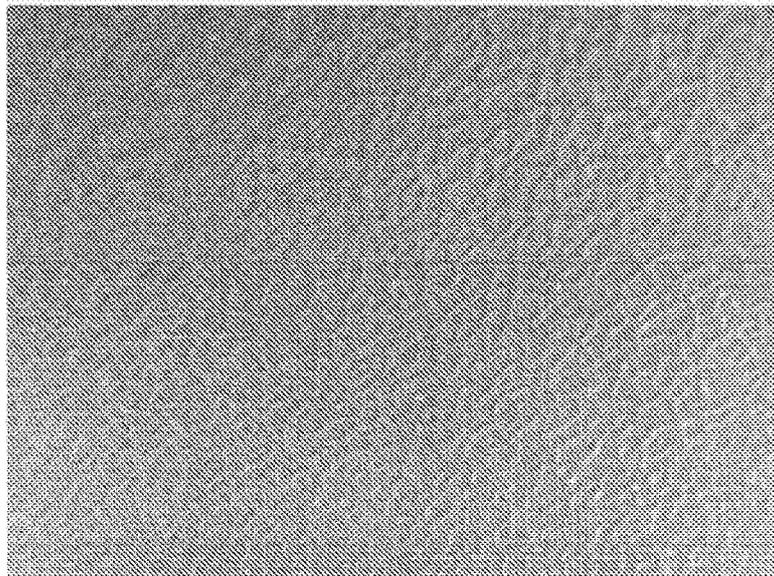


图2A

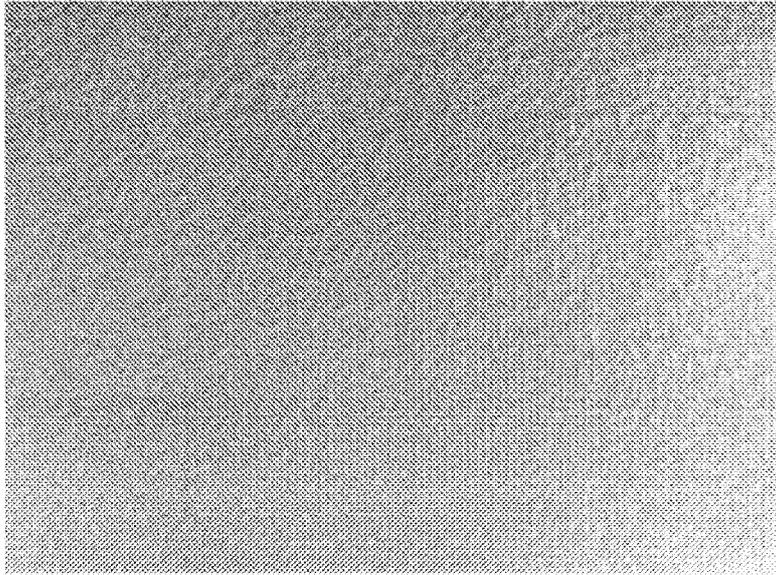


图2B

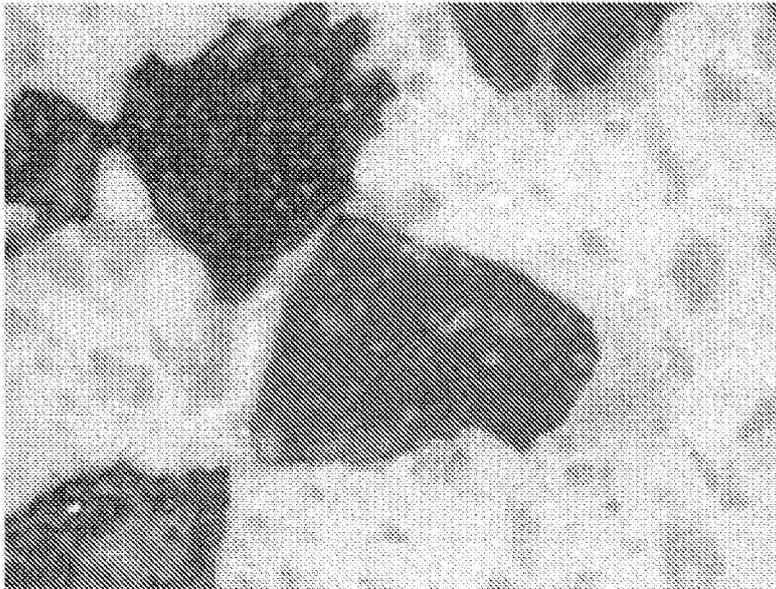


图3A

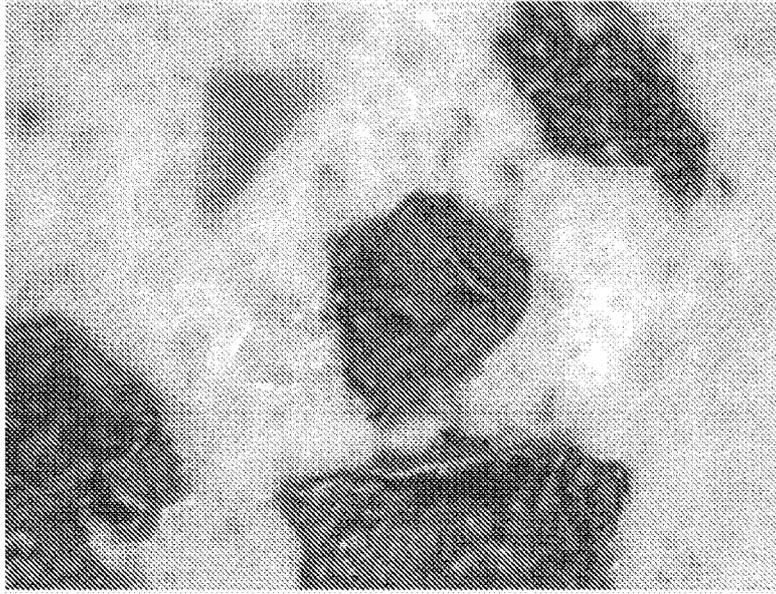


图3B

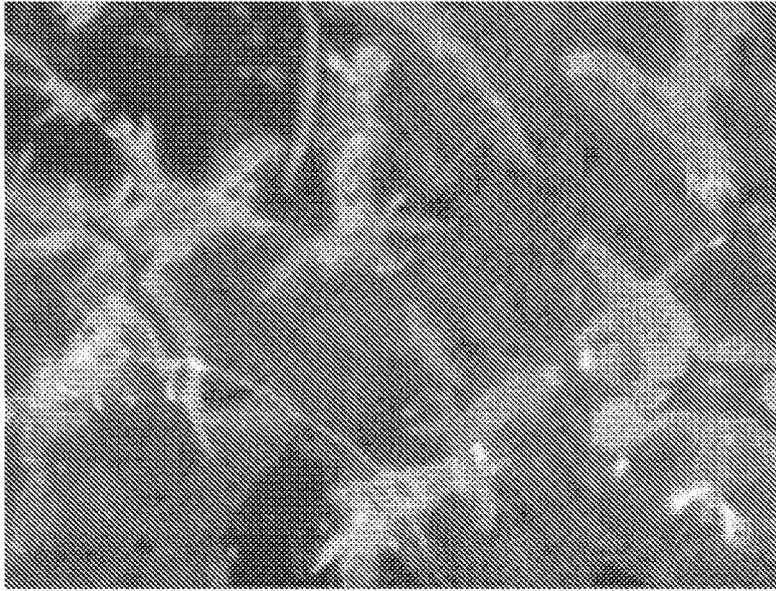


图3C

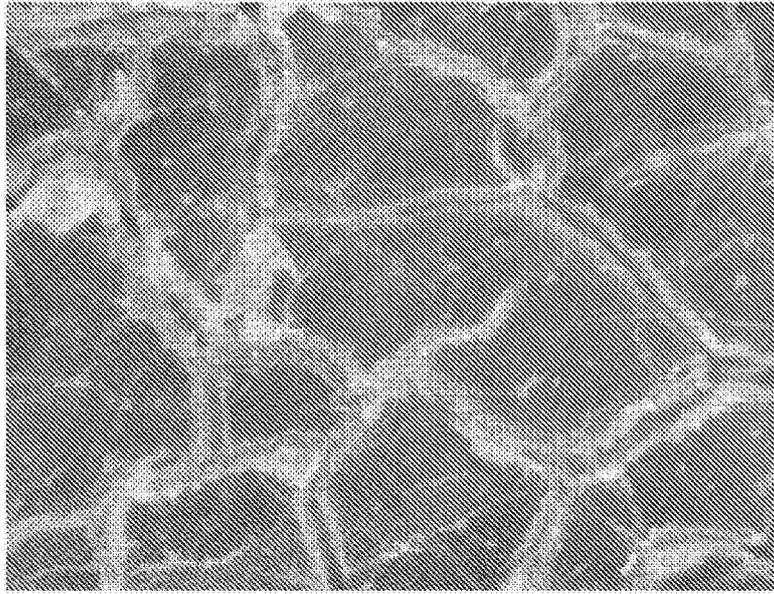


图3D

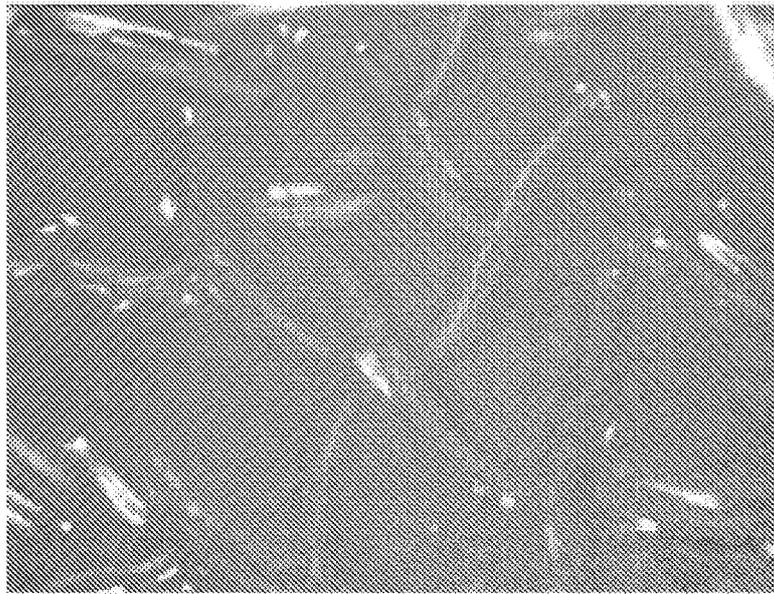


图3E

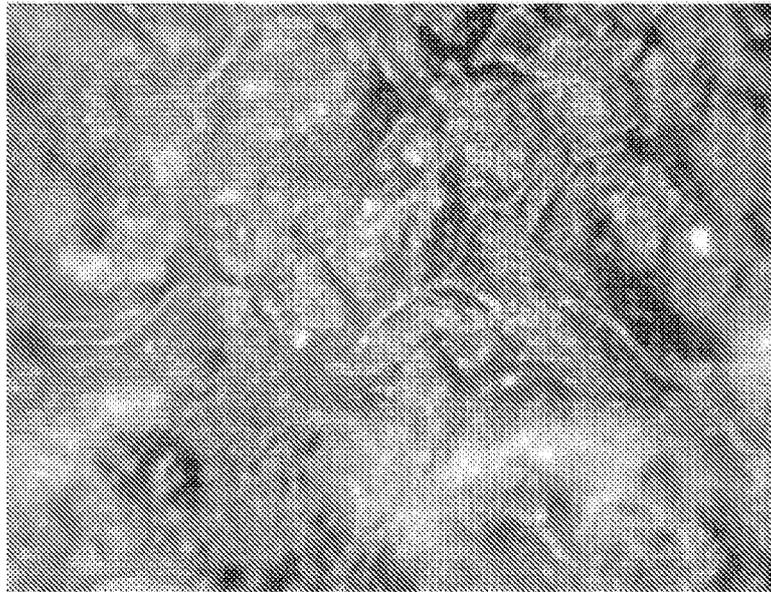


图3F

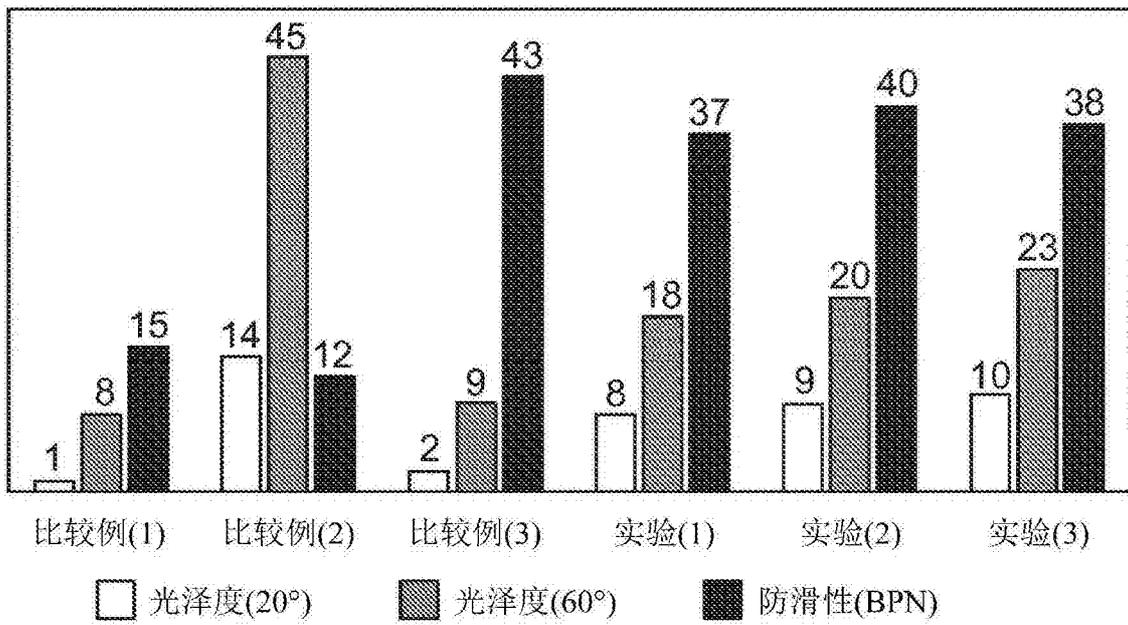


图4

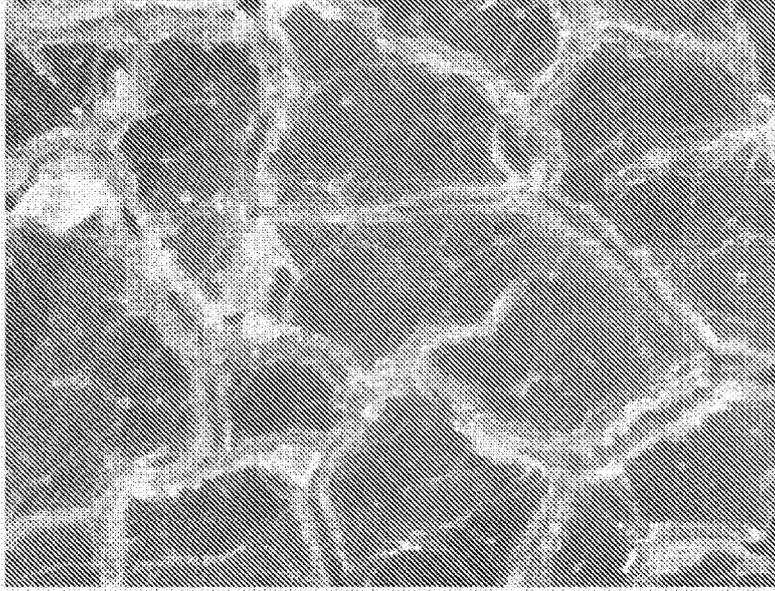


图5A

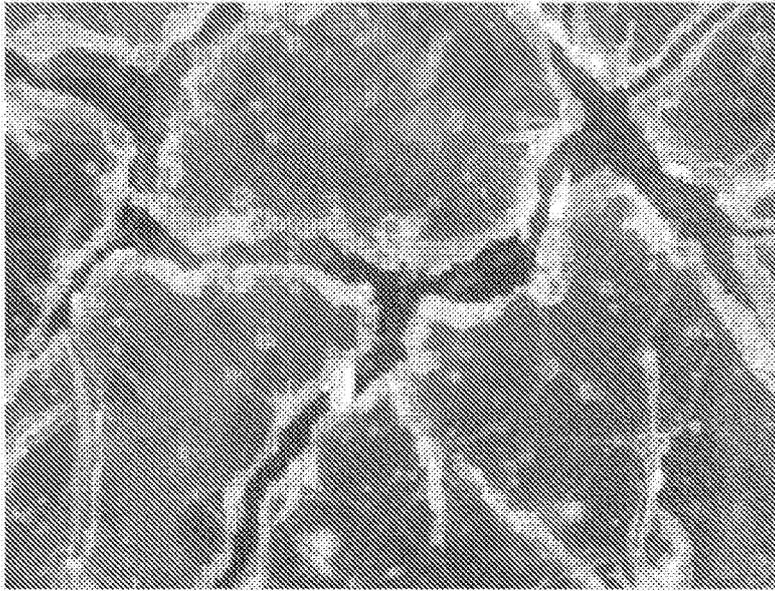


图5B