



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104053731 B

(45)授权公告日 2016.10.26

(21)申请号 201280061245.4

(22)申请日 2012.11.01

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104053731 A

(43)申请公布日 2014.09.17

(30)优先权数据
61/576,030 2011.12.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.06.12

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/062902 2012.11.01

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/089926 EN 2013.06.20

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 景乃勇 卢永上 解荡 喻志刚
J·L·巴蒂斯蒂 A·L·莱文
C·M·伊利塔罗 M·B·阿里

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 陈文平 陈长会

(51)Int.Cl.
C09D 5/02(2006.01)
C09D 5/16(2006.01)
C03C 17/32(2006.01)
G02B 27/00(2006.01)

审查员 刘春磊

权利要求书2页 说明书26页

(54)发明名称

包含含水聚合物分散体、交联剂和表面活性剂的防雾涂料

(57)摘要

本发明描述了防雾涂料组合物,所述组合物包含含水聚合物分散体、交联剂和表面活性剂。经干燥和固化的涂料组合物在25℃水中浸泡1小时后,在8秒内不呈现起雾。在较佳实施例中,经干燥和固化的涂料组合物在50℃水中浸泡24小时后,在60秒内不呈现起雾。还描述包括设置在基材上的经干燥和固化的涂料组合物的制品,以及在基材上提供防雾涂料的方法。

1. 一种防雾涂料组合物,包含:
含水聚合物分散体;
交联剂;和
表面活性剂,其中相对于所述聚合物,所述表面活性剂是不反应的;
其中所述交联剂是氮丙啶交联剂,所述氮丙啶交联剂为乙氧基化烷基多(甲基)丙烯酸酯与烷基氮丙啶的反应产物,或者其中所述表面活性剂包含聚环氧烷重复单元,或者二者;
其中经干燥和固化的涂料组合物在25℃水中浸泡1小时后,在8秒内不呈现起雾;并且其中所述经干燥和固化的涂料组合物包含至少40重量%的含有羧酸酯的聚合物,所述含有羧酸酯的聚合物选自聚氨酯聚合物、丙烯酸类聚合物、或它们的混合物。
2. 根据权利要求1所述的防雾涂料组合物,其中所述含有羧酸酯的聚合物包含碳酸酯部分。
3. 根据权利要求1所述的防雾涂料组合物,其中所述交联剂为包含至少三个末端氮丙啶基团的氮丙啶交联剂。
4. 根据权利要求1所述的防雾涂料组合物,其中所述氮丙啶交联剂包含环氧烷重复单元。
5. 根据权利要求4所述的防雾涂料组合物,其中所述氮丙啶交联剂为乙氧基化烷基多(甲基)丙烯酸酯与烷基氮丙啶的反应产物。
6. 根据权利要求5所述的防雾涂料组合物,其中所述涂料组合物包含至少10重量%固体的氮丙啶交联剂。
7. 根据权利要求1所述的防雾涂料组合物,其中所述表面活性剂为非离子表面活性剂。
8. 根据权利要求7所述的防雾涂料组合物,其中所述表面活性剂包含聚环氧烷重复单元。
9. 根据权利要求6所述的防雾涂料组合物,其中所述表面活性剂还包含有机硅表面活性剂、离子表面活性剂、或它们的混合物。
10. 根据权利要求1所述的防雾涂料组合物,其中所述涂料组合物还包含聚环氧烷的酸或盐。
11. 根据权利要求1所述的防雾涂料组合物,其中所述经干燥和固化的涂料包含至多40重量%的无机氧化物纳米粒子。
12. 根据权利要求11所述的防雾涂料组合物,其中所述无机氧化物纳米粒子包含二氧化硅、氧化铝、或它们的混合物。
13. 根据权利要求12所述的防雾涂料组合物,其中所述纳米粒子包含硅烷表面处理,所述硅烷表面处理包含水分散性基团。
14. 根据权利要求1所述的防雾涂料组合物,其中所述经干燥和固化的涂料组合物在50℃水中浸泡120小时或65℃水中浸泡120小时后,在60秒内不呈现起雾。
15. 根据权利要求1所述的防雾涂料组合物,其中所述经干燥和固化的涂料组合物具有至少90%的透射。
16. 一种制品,包括基材和权利要求1-15中任一项所述的经干燥和固化的涂料组合物。
17. 一种在基材表面上提供防雾涂料的方法,所述方法包括:
提供根据权利要求1-15中任一项所述的防雾涂料组合物;

将所述涂料组合物施涂到基材;以及
使所述涂料组合物干燥和固化。

包含含水聚合物分散体、交联剂和表面活性剂的防雾涂料

背景技术

[0001] 例如美国专利No.7,008,979中所述,在高湿度和高温条件下,或在存在较大温度和湿度差的界面边界处,发生雾的形成。已提出报导可降低表面“起雾”趋势的涂料(即防起雾涂料)。

[0002] 为防止该起雾,已知使用各种表面活性剂以向制品提供防雾特性。例如,将亲水性试剂加入聚氨酯中以赋予防雾特性。已提出用于透明表面的防雾涂料组合物,所述防雾涂料组合物包含三维交联的聚氨酯,其交联结构的开放域内设有游离的表面活性剂。通过使用异氰酸酯与多官能多元醇反应,获得聚氨酯,随后使由此制备的聚氨酯与亲水性表面活性剂接触以使表面活性剂的分子扩散至涂料的内部,来制备涂料组合物。(参见例如Radisch等人的美国专利No.4,551,484和4,609,688。)

[0003] 然而,表面活性剂不经由化学反应进入聚氨酯中,而是物理设置在聚合结构内。因此,固化涂料易发生不可取的表面活性剂浸出和溶蚀,从而降低涂料组合物的防雾特性。

[0004] 还已提出,使表面活性剂经由反应进入聚氨酯涂料组合物中,从而向涂料组合物赋予防雾特性。例如,已提出向聚氨酯中加入磺化“树脂”以制备具有各种特性(包括防雾特征)的涂料。所述树脂通过二醇或二胺与二羧酸酯反应,随后使双键磺化或使胺季化而制得。所述树脂旨在通过以首尾相连方式反应进入聚氨酯主链中而非作为侧基,来提高聚氨酯涂料的亲水特征和吸水性。以首尾相连方式反应而非保持侧接在聚氨酯链的末端的此类树脂不能提供亲水性基团与疏水性基团的明确划分,并且在该方面不能作为表面活性剂起作用,即它们不提供不同亲水性部分与疏水性部分之间的合作来减小界面张力。(参见例如Blair等人的美国专利No.3,822,238。)

[0005] 还已提出可用作透明基材的涂料的聚氨酯组合物,其具有改善的自行复原特性,并且防止形成表面湿气。所述聚氨酯组合物由异氰酸酯与多元醇混合物(包括双官能磺化聚醚多元醇和三官能多元醇)的反应来制备。此类聚氨酯组合物仅掺入向涂料赋予亲水性特征的多官能多元醇组合,并且不另外向组合物中掺入表面活性剂物质。(参见例如Fock等人的美国专利No.4,754,152。)

[0006] 然而,这些组合物既不提供永久抗雾特性(即在反覆洗涤或在水中长时间浸泡后维持的抗雾特性),也不在使用超过数小时仍有效。

[0007] 另外,已知向用聚乙烯吡咯烷酮作为亲水性试剂制备的聚氨酯中掺入包含反应性官能团的非离子表面活性剂。例如,已知掺入异氰酸酯预聚物的防雾涂料组合物,所述异氰酸酯预聚物与聚乙烯吡咯烷酮聚合物反应,其反应产物随后与具有与异氰酸酯反应的反应基团(例如羟基反应性基团)的非离子表面活性剂反应。然而,聚乙烯吡咯烷酮聚合物尽管用于提高聚氨酯基质的亲水性并且改善防雾特性,但是通常降低固化聚氨酯表面的抗刮性、耐化学性、水敏性和耐久性。因此,尽管已知这些组合物在固化时提供防雾特性,但它们的溶剂敏感性、柔韧性和抗刮特性不够理想。(参见例如Creasy的美国专利No.4,467,073。)

发明内容

[0008] 尽管已描述各种防雾涂料,但工业上将发现可提供持续耐久防雾特性的替代性组合物的优点。

[0009] 在一个实施例中,描述了防雾涂料组合物,所述组合物包含含水聚合物分散体、交联剂和表面活性剂,其中经干燥和固化的涂料组合物在25℃水中浸泡1小时后,在8秒内不呈现起雾。在较佳实施例中,经干燥和固化的涂料组合物在50℃水中浸泡24小时后,在60秒内不呈现起雾。

[0010] 还描述包含设置在基材上的经干燥和固化的涂料组合物的制品,以及在基材上提供防雾涂料的方法。

具体实施方式

[0011] 本文描述的涂料组合物适于赋予防雾特征。涂料组合物包含含水聚合物分散体,通常包含可制成胶乳的含水聚合物分散体,并且更通常包含可制成碱性pH稳定胶乳的含水聚合物分散体。较佳的聚合物分散体包括聚氨酯聚合物分散体、丙烯酸类聚合物分散体、以及它们的混合物。所述聚合物通常是热塑性的。

[0012] 术语“聚氨酯”包括包含聚氨酯片段的任何聚合材料。术语“聚氨酯片段”指通过有机基团连接的至少两个氨基甲酸酯和/或脲基团。

[0013] 术语“丙烯酸”包括丙烯酸、甲基丙烯酸、这些酸的酯、或丙烯腈的任何聚合物或共聚物。

[0014] 热塑性聚氨酯组合物一般为二异氰酸酯与短链二醇(还称作增链剂)以及二异氰酸酯与长链双官能二醇(称为多元醇)的反应产物。聚氨酯的特征为具有连接衍生自二异氰酸酯和二醇的片段的氨基甲酸酯基团,即 -NH-(C=O)-O- 。此类氨基甲酸酯基团包含羰基,即双键键合氧原子的碳原子 C=O 。

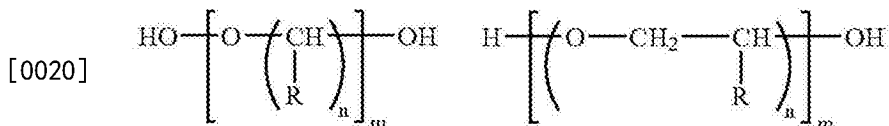
[0015] 长链多元醇的非限制性例子为聚醚多元醇、聚酯多元醇、丙烯酸类多元醇、以及此类多元醇的混合物。通常,基于聚酯的热塑性氨基甲酸酯因提供良好耐磨性和耐化学性而众所周知。最终树脂由呈嵌段结构的线性聚合链组成。此类链包含低极性片段(称为“软片段”),其与较短的高极性片段(称为“硬片段”)交替。两类片段由共价键连接,形成无规共聚物或嵌段共聚物。

[0016] 聚酯多元醇通过有机多元羧酸或其酸酐与有机多元醇和/或环氧化物的聚酯化反应来制备。通常,多元羧酸和多元醇为脂族或芳族二元酸和二醇。通常用于制备聚酯的二醇包括但不限于无环链烷二醇如乙二醇和新戊二醇,和环状二醇如氢化双酚A、环己二醇和环己二甲醇。还可使用较高官能度的多元醇。非限制性例子包括三羟甲基丙烷和季戊四醇,以及较高分子量多元醇如通过氧基烷基化低分子量多元醇制得的那些。

[0017] 聚酯的酸组分主要由每分子具有2至18个碳原子的单体羧酸或酸酐组成。其中可使用的酸为邻苯二甲酸、对苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、马来酸、戊二酸、氯菌酸、癸酸和十二烷酸。还可使用高级多元羧酸,如偏苯三酸和丙三羧酸。应当理解,在上文提及酸之处,可使用形成酸酐的那些酸的酸酐替代酸。还可使用酸的低级烷基酯,如戊二酸二甲酯和对苯二甲酸二甲酯。

[0018] 除聚酯多元醇以外,还可使用包含羟基的丙烯酸类聚合物或丙烯酸类多元醇作为多元醇组分。

[0019] 聚醚多元醇的例子为聚亚烷基醚多元醇,包括具有下列通式的那些:



[0021] 其中取代基R为氢或包含1至5个碳原子的低级烷基,包括混合的取代基,并且n通常为2至6,并且m为10至100,或甚至更高。包括聚(氧代四亚甲基)二醇、聚(氧乙烯)二醇、聚(氧代-1,2-亚丙基)二醇,以及乙二醇与1,2-环氧丙烷和环氧乙烷的混合物的反应产物。

[0022] 可使用的聚异氰酸酯包括芳族和脂族聚异氰酸酯,其中脂族聚异氰酸酯由于它们优异的紫外光稳定性和不泛黄趋势而更可取。此类聚异氰酸酯的非限制性例子包括单体聚异氰酸酯如甲苯二异氰酸酯,和4,4'-亚甲基-双(异氰酸环己酯),异氟尔酮二异氰酸酯,和NCO预聚物如单体聚异氰酸酯如上述那些与聚酯或聚醚多元醇的反应产物。来自异氟尔酮异氰酸酯和1,6-六亚甲基二异氰酸酯(二者均可商购获得)的异氰脲酸酯是尤其期望的。

[0023] 在一些实施例中,聚氨酯分散体包含聚酯主链、聚碳酸酯主链、聚酯碳酸酯、或它们的组合。在其它实施例中,丙烯酸类分散体包含丙烯酸主链、包含羟基的丙烯酸主链、或它们的组合。在其它实施例中,聚合物分散体为氨基甲酸酯-丙烯酸混合物,或聚碳酸酯氨基甲酸酯/丙烯酸混合物。在一些实施例中,聚合物描述为具有聚碳酸酯或碳酸酯主链。在此类实施例中,聚合物包含脂族或芳族碳酸酯部分,如双酚A碳酸酯部分。

[0024] 已开发出多种方法来制备水性或含水聚合物分散体。在制备含水聚氨酯聚合物中,通常通过在内部乳化剂存在下,使适宜二醇或多元醇与摩尔过量的二异氰酸酯或聚异氰酸酯反应,而形成中等分子量聚合物(例如预聚物)。内部乳化剂通常为具有离子基团(羧酸根、磺酸根或季铵盐)或非离子基团的二醇,如聚环氧乙烷。根据聚氨酯主链中存在的亲水性片段的类型,含水聚氨酯分散体通常为三种类型中的一种,即非离子型、阳离子型和阴离子型。在阴离子聚氨酯的情况下,通常向聚氨酯主链中掺入二羟甲基丙酸(DMPA),因为它在随后与三乙胺的中和反应中对水分散体有效。聚合物中DMPA的羧酸根离子是亲水性的,并且用作阴离子中心以及内部乳化剂。羧酸根离子不仅稳定含水聚氨酯分散体,而且提供固化位点。含水丙烯酸类聚合物还通常用内部乳化剂制备,从而通常还包含羧酸根离子以稳定分散体并且提供固化位点。

[0025] 一般使(例如聚氨酯和/或丙烯酸类)聚合物分散于液体稀释剂中,以形成聚合物分散体。“液体稀释剂”是指在涂料施用后挥发并且移除的溶剂。在较佳实施例中,涂料组合物主要包含水作为稀释剂,而几乎不包含或不包含有机溶剂。在该实施例中,有机溶剂的浓度通常小于所述涂料组合物的2重量%、1.5重量%、1重量%或0.5重量%。以商品名“W835系列”购自Incorez的聚氨酯分散体被描述为无共溶剂级聚氨酯分散体。

[0026] 分散于含水稀释剂中的(如聚氨酯和/或丙烯酸类)聚合物为成膜聚合物。合适的聚合物胶乳及它们的制备方法是本领域公知的,并且许多可以购得。

[0027] 通常,在聚合物胶乳中的粒子的形状基本上为球形。聚合物核可包含一种或多种水不溶性聚合物,但这不是必要条件。可用的聚合物粒度包括胶乳和其他分散体或乳液的典型聚合物粒度。典型的聚合物粒度的范围为约0.01微米至100微米,优选范围为0.01至0.2微米,但这不是一个必要条件。

[0028] 可商购获得的含水脂族聚氨酯乳液的例子包括得自特拉华州威尔明顿的帝斯曼

利康树脂有限公司(DSM NeoResins, Inc.(Wilmington, MA))的NEOREZ R-960、NEOREZ R-967、NEOREZ R-9036、和NEOREZ R-9699;以商品名ESSENTIAL CC4520、ESSENTIAL CC4560、ESSENTIAL R4100和ESSENTIAL R4188购自美国威斯康辛州默顿基础工业有限公司(Essential Industries, Inc.(Merton, WI))的水性阴离子聚氨酯分散体;以商品名SANCURE843、SANCURE898和SANCURE12929购自美国俄亥俄州克利夫兰路博润有限公司(Lubrizol, Inc.(Cleveland, OH))的聚酯型聚氨酯分散体;以商品名TURBOSET2025购自路博润有限公司(Lubrizol, Inc.)的水性脂族自交联聚氨酯分散体;以商品名“RU-077”和“RU-075”购自马萨诸塞州皮博蒂的美国斯塔尔公司(Stahl USA, Peabody, MA)的聚氨酯分散体。

[0029] 自交联聚合物分散体可用于吸墨层中。此类聚合物分散体具有自交联功能,所述功能在涂层干燥后活化。使用此类分散体可去除向涂料组合中掺入交联化合物的需要。自交联聚合物分散体的例子包括以商品名“BAYHYDROL PR240”购自宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳材料科学公司(Bayer Material Science, LLC(Pittsburgh, PA))以及以商品名“NEOREZ R-661”购自帝斯曼利康树脂有限公司(DSM NeoResins)的聚氨酯分散体。

[0030] 可商购获得的含水脂族丙烯酸类乳液的例子包括以商品名ROSHIELD™和RHOPLEX™如“ROSHIELD™3188”、“ROSHIELD™3275”、“ROSHIELD™1024”、“ROSHIELD™636”、“RHOPLEX™ WL-96”和“RHOPLEX™ CL-104”购自陶氏涂料材料(Dow Coating Materials)的丙烯酸类胶乳;以商品名“UCAR™”如“UCAR™ LATEX455”、“UCAR™ LATEX443”、“UCAR™ LATEX451”和“UCAR™ LATEX DM109”购自阿科玛涂料树脂(Arkema Coating Resins)的丙烯酸类胶乳;以商品名HYCAR®如“HYCAR® 26349”、“HYCAR® 26459”购自路博润高级材料有限公司(Lubrizol Advanced Materials, Inc.)的丙烯酸类胶乳;和以商品名“NEOCRIL”如“NEOCRIL A-640”、“NEOCRIL XK-220”、“NEOCRIL A-1044”、“NEOCRIL XK-90”、“NEOCRIL XK-96”和“NEOCRIL XK-95”购自帝斯曼利康树脂有限公司(DSM NeoResins)的丙烯酸类胶乳。

[0031] 聚氨酯聚合物的分散体可经由测量由分散体形成的纯聚氨酯的50-100微米薄膜(在22°C/50%RH下干燥14天)的特性来表征。在一些实施例中,由此形成的薄膜的伸长率通常具有约500%至约600%范围内的断裂伸长率。在一些实施例中,拉伸强度在约15至30MPa范围内。

[0032] 在一些实施例中,丙烯酸类分散体包含聚丙烯酸酯主链、聚碳酸酯主链、或它们的组合。

[0033] 聚合聚合物的组合可用于(例如防雾)涂料组合中。例如,聚氨酯分散体可包含两种或更多种具有不同平均分子量的聚氨酯聚合物。此外,所述组合可包含不同类型聚合物与聚氨酯的组合,例如经由混合丙烯酸类胶乳与聚氨酯胶乳获得。在一个实施例中,含水聚氨酯分散体包含“INCOREZ W835/140”与“NEOREZ R-961”的混合物。包含“NEOREZ R-961”可改善耐磨性。然而,当“NEOREZ R-961”的浓度超过约1:2的重量比(即每2重量份“INCOREZ W835/140”大于1重量份的“NEOREZ R-961”)时,涂料在水中浸泡后会变白。在另一例子中,使用聚氨酯聚合物与丙烯酸类聚合物的组合或丙烯酸类聚合物与聚氨酯的混合聚合物。可商购获得的丙烯酸类氨基甲酸酯共聚物分散体的例子可以商品名NEOPAC购自帝斯曼利康树脂有限公司(DSM NeoResins)。

[0034] 涂料组合物通常包含总量为涂料组合物固体的至少40重量%并且通常不超过90重量%或85重量%或80重量%的一种或多种(例如聚氨酯和/或丙烯酸类)聚合物。在一些实施例中,所述涂料组合物包含至少45重量%或50重量%的量的一种或多种聚合物。

[0035] 本文所述的(例如防雾)涂料组合物包含至少一种表面活性剂。如本文所用,术语“表面活性剂”描述减小涂料组合物的表面张力并且提供一种涂料的分子,根据例子中所述的测试方法,所述涂料向用所述涂料涂布的基材或制品赋予“良好”或“优异”的防雾特性。表面活性剂分子一般在同一分子上包含亲水性(极性)和疏水性(非极性)片段。

[0036] 本发明的可用表面活性剂包括离子(例如阴离子、阳离子)表面活性剂、非离子表面活性剂、以及两性表面活性剂。表面活性剂可以根据其头部存在的带形式电荷的基团来分类。离子表面活性剂的头部携带有净电荷。阴离子表面活性剂具有带负电的亲水性基团,如在烷基硫酸盐和乙氧基化烷基硫酸盐的情况下。阳离子表面活性剂具有带正电的亲水性基团,如在钠盐和季(例如铵)盐的情况下。非离子表面活性剂在其头部不具有带电基团。一些例证性表面活性剂描述于W02009/085680中;所述专利申请以引用的方式并入本文。

[0037] 对于其中涂料组合物缺乏聚环氧烷的酸或盐作为亲水性组分的实施例,所述涂料组合物包含足量表面活性剂以使涂料组合物成为防雾组合物。涂料组合物中的表面活性剂浓度通常为所述涂料组合物的至少0.5重量%、1重量%、1.5重量%或2重量%。表面活性剂浓度通常不超过所述涂料组合物的10重量%。

[0038] 在一些实施例中,(例如防雾)涂料组合物包含非离子表面活性剂。非离子表面活性剂一般包含具有至少6或8或10或12个碳原子的烷基或烯基。这种相对长链的烷基或亚烷基通常被称为“脂肪”基团。碳原子数可大于18个碳原子,只要非离子表面活性剂在环境温度(例如25°C)下为液体。在一些实施例中,烷基或烯基具有不超过24个碳原子。在一些有利的实施例中,这种烷基是非支链的。烷基或烯基可任选包含取代基。

[0039] 多种类型的非离子表面活性剂是已知的,包括例如脂肪醇类、脂肪酸类、脂肪胺类、脂肪酰胺类以及它们的衍生物。

[0040] 脂肪醇通常具有下列通式:

[0041] $R-OH$

[0042] 其中R为如前所述的(如,直链或支链)烷基或烯基,其可以任选地在可用位置被N、O或S原子取代。多种脂肪醇是已知的,包括十二烷醇、鲸蜡醇 $CH_3(CH_2)_{15}OH$ 、硬脂醇(也称为十八烷醇或1-十八醇)以及油醇。

[0043] 在一些实施例中,非离子表面活性剂为脂肪醇的衍生物。一种较佳衍生物为包含环氧烷重复单元如环氧乙烷和/或环氧丙烷重复单元的脂肪醇、酯、或它们的衍生物。此类衍生物也可以称为多乙氧基化的和/或多丙氧基化的脂肪醇、酯或其衍生物。多乙氧基化脂肪醇具有通式:

[0044] $R-(OCH_2CH_2)_nOH$

[0045] 其中R为如前所述的(如,直链或支链)烷基或烯基,其可以任选地在可用位置被N、O或S原子取代。环氧乙烷重复单元数“n”可在2至20范围内。在一些实施例中,n为至少3或4,并且不大于约10或12。

[0046] 包含聚环氧烷重复单元的表面活性剂如多乙氧基化脂肪醇可为涂料组合物的较佳非离子表面活性剂。

[0047] 在一些实施例中,一种或多种多乙氧基化脂肪醇为涂料组合物的唯一表面活性剂。在其它实施例中,使用至少一种多乙氧基化脂肪醇与第二表面活性剂的组合。多乙氧基化脂肪醇表面活性剂可与第二表面活性剂以约1:1或2:1的重量比组合使用。在一些实施例中,第二表面活性剂为有机硅表面活性剂、离子表面活性剂、或它们的混合物。

[0048] 在一些实施例中,涂料组合物包含非离子表面活性剂与离子表面活性剂或有机硅表面活性剂的组合。

[0049] 有机硅表面活性剂一般包含具有各种数目的二甲基硅氧烷单元的硅氧烷主链,通常在各末端用三甲基硅氧烷基封端。硅氧烷主链一般为疏水性基团。亲水性基团可为离子、两性离子或非离子的,并且通常由短烷基链连接至硅氧烷主链。一种例证性硅氧烷表面活性剂为聚醚改性的硅氧烷,可以商品名“BYK-346”从赢讯(Innovadex)商购获得。

[0050] 已知各种离子表面活性剂。一种例证性离子表面活性剂为可以商品名“A-18”从斯泰潘公司(Stepan Company)商购获得的 α -烯烴磺酸钠。另一种离子表面活性剂为可以商品名“Hitenol BC10”从日本第一工业制药株式会社(Dai-Ichi Kogyo Seiyaku, Ltd., Japan)商购获得的聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸铵。

[0051] 前述各种非离子表面活性剂包含羟基。先前已描述防雾涂料,其中在形成聚氨酯期间使用羟基官能性表面活性剂作为反应物。(参见例如US3,822,238。)然而,在当前描述的防雾涂料组合物中,使用以含水分散体形式提供的预形成(例如可商购获得的)聚合物作为组分。分散体的聚合物通常无羟基反应性。因此,当羟基官能性表面活性剂与此类聚氨酯分散体组合时,表面活性剂不与聚氨酯直接反应。换句话说,表面活性剂不与(例如聚氨酯和/或丙烯酸类)聚合物反应。

[0052] 本文所述的防雾涂料可任选包含各种亲水性添加剂。亲水性添加剂与表面活性剂的不同之处在于亲水性添加剂缺乏疏水性基团,疏水性基团为表面活性剂的必需基团。在一些实施例中,涂料组合物包含低浓度的(例如非反应性)亲水性添加剂如聚乙二醇(PEG)单甲醚,以提高防雾效能。在该实施例中,亲水性添加剂的浓度通常为至少0.5重量%,或1重量%,或1.5重量%,或2重量%,并且一般不大于约5重量%。

[0053] 在另一个实施例中,防雾涂料包含不与聚氨酯聚合物反应,但与(例如氮丙啶)交联剂反应,由此可由(例如氮丙啶)交联剂交联的亲水性添加剂。此类亲水性添加剂的浓度通常为涂料组合物固体的至少5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%或10重量%。在一些实施例中,亲水性添加剂的浓度为至少11重量%、12重量%、13重量%、14重量%、或15重量%。此类亲水性添加剂的浓度通常不大于约35重量%。

[0054] 可由交联剂交联的亲水性添加剂的一个例子为聚环氧烷的酸或盐。此类添加剂一般包含聚环氧烷主链,其包含环氧乙烷、环氧丙烷、或它们的组合的重复单元。环氧乙烷和环氧丙烷重复单元数可独立地在0至100范围内,条件是环氧乙烷和环氧丙烷重复单元的总数在约10至100范围内。聚环氧烷主链通常包含的环氧乙烷重复单元多于环氧丙烷重复单元。在一些实施例中,环氧乙烷重复单元与环氧丙烷重复单元的比率为至少2:1,或3:1,或4:1,或5:1,或6:1,或7:1,或8:1,或9:1,或10:1。聚环氧烷主链通常为线性并且为二价的,在各端用酸或盐基团封端。二价连接基团通常存在于聚环氧烷主链与至少一个或两个末端酸或盐基团之间。根据起始化合物和一种或多种反应物,连接基团可变化。在一些实施例中,添加剂由聚环氧烷胺(还称作聚醚胺)与丁二酸酐反应形成二酸,二酸随后与烷基胺反

应,将酸基团转化为铵盐基团而形成。在该实施例中,聚环氧烷主链与末端酸或盐基团之间的连接基团可为 $-\text{CH}_2\text{NHCOC}_2\text{H}_4-$ 。然而,通过使用其它反应方案,可存在其它连接基团。连接基团的分子量一般相对小,以免降低聚环氧烷主链的亲水性。在一些实施例中,连接基团的分子量不大于 100g/mol 。随着聚环氧烷主链的分子量增加,连接基团的分子量也增加,而不降低亲水特性。然而,连接基团的分子量通常不超过亲水性添加剂总分子量的约20、15或10重量%(即连接基团的分子量除以总分子量乘以100%)。

[0055] 在一个实施例中,亲水性添加剂包含二价聚环氧烷主链和末端酸或盐基团,如可由下式表示:

[0056] $\text{R-L}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_x(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y-\text{L-R}$

[0057] 其中R为能够与(例如氮丙啶)交联剂(共价)反应的反应基团,如羧基或其盐,

[0058] L为二价连接基团,

[0059] 并且x和y独立地在0至100范围内,条件是x+y的总和在约5、6、7、8、9或10至约100范围内。

[0060] 连接基团L可根据反应物的选择而变化。例如,当聚环氧烷二醇与异氰酸酯化合物反应时,L可为 $-\text{OCONH}-$ 。在另一个实施例中,当聚环氧烷二胺与异氰酸酯化合物反应时,L可为 $-\text{NHCONH}-$ 。在另一个实施例中,当聚环氧烷二醇与酸酐或羧酸化合物反应时,L可为 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ 。当聚环氧烷二酸与醇化合物反应时,L还可为酯键。在另一个实施例中,通过聚环氧烷二酸或丙烯酰氯与伯胺或仲胺反应,L可为 $-\text{CONH}-$ 。通过聚亚烷基二胺与酸酐或羧酸化合物反应,还可产生酰胺键。在另一个实施例中,通过聚环氧烷二胺与卤化物反应或通过聚环氧烷二卤化物与胺化合物反应,L可为 $-\text{NR}-$ 。在另一个实施例中,通过聚环氧烷二醇与丙烯酰氯硫醇或硫醇酯化合物反应,L可为 $-\text{COS}-$ 。此外,通过聚环氧烷二硫醇与硫醇或巯基化合物反应,L可为 $-\text{CS}_2-$ 。在另一个实施例中,通过聚环氧烷二硫醇与卤化物反应,L可为 $-\text{S}-$ 。在另一个实施例中,通过聚环氧烷二醇的缩合反应,L可为 $-\text{O}-$ 。在另一个实施例中,通过聚环氧烷二硫醇与异氰酸酯化合物反应或通过聚环氧烷二异氰酸酯与硫醇化合物反应,L可为 $-\text{SCONH}-$ 。

[0061] 酸盐的抗衡离子可为铵以及伯、仲或叔烷基铵。抗衡离子还可为无机金属离子,包括来自卤化锌、硝酸锌、碳酸锌或碳酸锌铵的二价锌。其它无机金属离子包括Cu、Ti和Zr。

[0062] 不受理论的束缚,推测聚环氧烷的酸或盐的环氧烷重复单元可有助于防止与此类亲水性片段相容的表面活性剂(例如包含环氧烷重复单元的非离子表面活性剂)从涂料中浸出。

[0063] 本文所述的防雾涂料包含交联剂。交联剂通常与聚合物(例如聚氨酯和/或丙烯酸类)主链中存在的(例如羧酸酯)亲水性片段反应。较佳交联剂包括多官能氮丙啶交联剂,所述交联剂通常包含至少三个端基。

[0064] 包含羧酸离子(例如羧酸根)的含水聚合物分散体和多氮丙啶固化剂可配制成固化聚合物分散体。固化机制可在环境温度下,在干燥制程期间当pH值下降低于6时进行。在一些实施例中,交联剂还可与前述(例如聚环氧烷的酸或盐)亲水性添加剂反应。

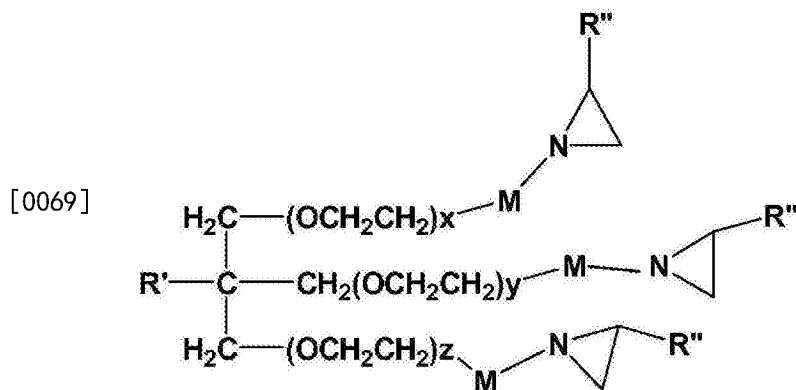
[0065] (例如氮丙啶)交联剂的浓度通常为所述涂料组合物固体的至少5重量%。在一些实施例中,使用相对高浓度的(例如氮丙啶)交联剂。例如,(例如氮丙啶)交联剂的浓度通常为所述涂料组合物固体的至少10或15重量%。(例如氮丙啶)交联剂的浓度通常不大于25重

量%，或24重量%，或23重量%，或22重量%，或21重量%，或20重量%。

[0066] 已知各种多官能氮丙啶交联剂，如三羟甲基丙烷三[β-(N-氮丙啶基)-丙酸酯]、2,2-双羟甲基丁醇三[3-(1-氮丙啶)丙酸酯]、氮丙啶-2-羟甲基丙烯酸酯、氮丙啶-2-羟甲基甲基丙烯酸酯、N-(2-氮丙啶基)甲基丙烯酸酯、N-(2-氮丙啶基)甲基甲基丙烯酸酯、1-(氮丙啶-2-基)-2-氧杂丁-3-烯、4-(氮丙啶-2-基)-丁-1-烯、和5-(氮丙啶-2-基)-戊-1-烯。这些特定氮丙啶交联剂为相对疏水性交联剂。

[0067] 尤其对于其中存在较高浓度交联剂的实施例，利用亲水性氮丙啶交联剂而非疏水性交联剂可为有利的。亲水性氮丙啶交联剂可包含环氧烷重复单元，如环氧乙烷重复单元。环氧烷(例如环氧乙烷)重复单元数通常为至少2或3，并且通常不大于约20。在一些实施例中，环氧烷(例如环氧乙烷)重复单元数平均为约6、7、8或9。使用亲水性交联剂对于组合物基本上不含或包含低浓度(不大于5重量%)亲水性添加剂的实施例而言是有利的。

[0068] 包含环氧乙烷重复单元的氮丙啶交联剂可通过使乙氧基化烷基多(甲基)丙烯酸酯如乙氧基化(9)三甲基丙烷三丙烯酸酯与烷基氮丙啶如2-甲基氮丙啶反应来制备。此类氮丙啶交联剂具有通式：



[0070] 其中R'为氢或C₁-C₄烷基；

[0071] R''为氢或甲基，

[0072] x、y和z独立地为至少1；并且

[0073] M为二价连接基团的二价原子。

[0074] 在一些实施例中，x+y+z的总和为至少3、4、5或6。此外，x+y+z的总和可能不大于20。在一些实施例中，M为氧。

[0075] 其它包含环氧烷重复单元的氮丙啶交联剂描述于美国专利No. 8,017,666中；所述专利申请以引用的方式并入本文。

[0076] 不受理论的束缚，推测交联剂的环氧烷重复单元有助于防止与所述亲水性片段相容的表面活性剂(例如包含环氧烷重复单元的非离子表面活性剂)从涂料中浸出。

[0077] 在一些实施例中，一种或多种表面活性剂和亲水性氮丙啶交联剂为涂料组合物的主要或唯一亲水性组分。

[0078] 在其它实施例中，所述组合物还包含聚环氧烷的酸或盐。

[0079] 在这些实施例的每一个中，所述涂料组合物可包含小于5重量%或无其它亲水性有机单体、低聚物或聚合物，如衍生自N-乙烯基吡咯烷酮的单体或聚合物。

[0080] 在一些实施例中，防雾涂料组合物不含无机纳米粒子。此类经干燥和固化的组合

物由于聚氨酯的选择和相对高浓度的交联剂而通常呈现令人满意的耐磨性。

[0081] 在其它实施例中,涂料组合物包含浓度为所述涂料组合物固体的至少0.5重量%、1重量%、或2重量%,并且通常不大于约40重量%的无机纳米粒子。在一些实施例中,无机纳米粒子的浓度不大于约30重量%或20重量%。在一些实施例中,线性磨损能力受损,尤其在纳米粒子浓度为15重量%或更大时进行200或300个循环下。

[0082] “纳米粒子”在本文中定义为纳米尺寸的粒子,平均粒度优选不大于100、75或50纳米(nm)。在一些实施例中,无机纳米粒子的平均粒度不大于40或30或20nm(表面改性前)。纳米粒子的平均粒度为至少1nm、2nm或3nm。

[0083] 如本文所用,“粒度”和“粒径”具有相同含义,并且用于表示粒子(或其附聚物)的最大尺寸。在此上下文中,“附聚”是指可由电荷或极性结合在一起并且可分解为较小实体的粒子之间的弱缔合。

[0084] 纳米粒子的平均粒度可使用透射电子显微镜测定。在本发明的实践中,可以采用任何适当的技术确定粒度。粒度是指指数均粒度,并且使用利用透射电子显微镜或扫描电子显微镜的仪器测量。测量粒度的另一种方法是测量重均粒度的动态光散射法。发现适宜的此类仪器的一个例子为购自加利福尼亚州富勒顿的贝克曼库尔特有限公司(Beckman Coulter Inc.(Fullerton,CA))的N4PLUS亚微米粒子分析仪。

[0085] 纳米粒子的尺寸可相对均一。均一尺寸的纳米粒子一般提供更可再现的结果。纳米粒子尺寸的变化优选小于平均粒度的25%。

[0086] 纳米粒子优选具有至少 $10\text{m}^2/\text{g}$,更优选至少 $20\text{m}^2/\text{g}$,并且甚至更优选至少 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。纳米粒子优选具有大于 $750\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

[0087] 本发明的纳米粒子可为多孔或无孔的。在一些实施例中,纳米粒子仅由二氧化硅组成。二氧化硅可为优选的纳米粒子,尤其是衍生自硅酸盐如硅酸盐金属盐或硅酸盐的二氧化硅纳米粒子。本文中,“二氧化硅纳米粒子”是指仅包括二氧化硅的纳米粒子以及具有包含二氧化硅的表面的芯/壳纳米粒子。在其它实施例中,涂料组合物可包含其它无机氧化物,如 ZrO_2 (胶态氧化锆)、 Al_2O_3 (胶态氧化铝)、 CeO_2 (胶态氧化铈)、 SnO_2 (胶态氧化锡(四价锡))和 TiO_2 (胶态二氧化钛)。还可使用此类无机氧化物的混合物。

[0088] 未改性的纳米粒子通常以分散体而非粉末形式提供。优选的分散体一般包含15重量%至50重量%的分散于流体介质中的胶态粒子。适用于胶态粒子的流体介质的代表性例子包括水、醇水溶液、低级脂族醇、乙二醇、N,N-二甲基乙酰胺、甲酰胺、或它们的组合。优选的流体介质是水基的,如水和任选的一种或多种醇。水介质中的无机二氧化硅溶胶在本领域中是众所周知的,且是商业上可得的。水或水-醇溶液中的二氧化硅溶胶可以商品名如LUDOX(由特拉华州威尔明顿的杜邦公司(E.I.duPont de Nemours and Co.,Inc.(Wilmington,DE)制造)、NYACOL(购自马萨诸塞州阿什兰的Nyacol Co.(Ashland,MA))或NALCO(由伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科化工公司(Nalco Chemical Co.(Naperville,IL)制造)商购获得。可用的二氧化硅分散体包括“NALCO1115”和“DVSZN004”,均购自纳尔科化工公司(Nalco Chemical Company)。

[0089] 无机纳米粒子通常包括表面处理。表面处理纳米尺度的粒子可以在聚合物树脂中提供稳定的分散体。表面处理优选使纳米粒子稳定,使得粒子将充分分散于含水聚氨酯分散体中,并且产生基本上均质的组合物。此外,纳米粒子可在其至少一部分表面上用表面处

理剂改性,使得稳定的粒子在固化期间可与聚氨酯或氮丙啶交联剂共聚或反应。

[0090] 一般来讲,表面处理剂具有将连接于粒子表面(共价、离子或经由强物理吸附)的第一末端,和赋予粒子与涂料组合物的其余部分的相容性和/或在固化期间与涂料组合物的组分反应的第二末端。表面处理剂的例子包括:醇、胺、羧酸、磺酸、膦酸、硅烷和钛酸酯。处理剂的优选类型部分地由金属氧化物表面的化学性质确定。对于二氧化硅,优选使用硅烷,并且对于硅质填料,优选使用其他表面处理剂。

[0091] 在一些实施例中,纳米粒子包括含水可分散基团的表面处理。水可分散基团为能够向纳米粒子表面提供亲水性特征,从而减少并且优选防止含水涂料溶液中纳米粒子的过度附聚和沉淀的一价基团。此类表面处理可由式A-L-WD表示,其中A为表面键结基团(即用于键结于纳米粒子表面),WD表示水可分散基团,并且L表示有机连接基团或键。有机连接基L可为直链的或带支链的亚烷基、亚芳基或亚烷基和亚芳基的组合,任选包含杂原子。

[0092] 水可分散基团为亲水性或似水基团。它们通常包括例如非离子基团、阴离子基团、阳离子基团、在分散于水中时能够形成阴离子基团或阳离子基团的基团(例如盐或酸)、或它们的混合物。

[0093] 非离子水可分散基团的例子包括聚环氧烷(例如PEG)基团。用于二氧化硅纳米粒子的一种例证性硅烷表面处理为聚环氧乙烷(PEG)硅烷,如2-[甲氧基(聚乙烯氧基)丙基]三甲氧基硅烷。

[0094] 表面处理可包含其它水可分散基团以及环氧基硅烷表面处理,如W02009/085680中所述;所述专利申请以引用的方式并入本文。

[0095] 表面改性剂的优选量可取决于若干因素,如粒度、粒子类型、改性剂分子量和改性剂类型。一般来讲,优选将大约单层的改性剂附接到粒子的表面。附连过程或所需的反应条件也取决于所用的表面改性剂。对于硅烷,可优选在高温下,在酸性或碱性条件下表面处理约1-24小时。

[0096] 本文中无机纳米粒子的覆盖以涂料组合物中环氧基的浓度来报导,假定100%量的表面处理官能团共价键结于二氧化硅粒子的表面。在一些实施例中,无机纳米粒子具有25%或50%覆盖的表面处理。

[0097] 涂料组合物可以液体形式(例如可倾倒形式或可喷洒形式)提供,或浸渍至涂覆器基质中(例如形成涂覆垫或涂覆擦拭物)。适宜涂覆器基质可为例如海绵、泡沫、机织物、非织造物或针织物形式。术语“非织造纤维网”或“非织造织物”是指具有单独纤维以不规则方式间插的结构纤维网或织物。相比之下,针织或机织织物具有以规则方式间插的纤维。

[0098] 液体聚氨酯涂料组合物可通过常规方法施用,包括喷涂、旋涂、刷涂、浸渍、流涂等,但通常通过旋涂或喷涂施用。如本领域熟知的,涂布操作可以单阶段或经由多阶段涂布程序来进行。适于固化(例如氮丙啶)交联剂以及聚氨酯聚合物的条件可变化。在一些实施例中,涂料在约90℃至120℃的温度下热固化约20分钟。一般来讲,较低温度需要较长的固化时间。可使用红外加热来缩短直至涂料可加以处理的时间。

[0099] 本文所述的经干燥和固化的涂料组合物可呈现出高透明度,大于90%,由此适合施用于各种透光基材和制品。经干燥和固化的涂料的雾度通常小于5、4、3、2、1或0.5%。高度透明的组合物通常基本上不含遮光颜料(即小于0.5或0.1重量%)。

[0100] 涂料组合物可向在其上涂布以及干燥和固化的基材提供防雾特性。根据例子中所

述的测试方法,如果涂布的基材阻止形成足以显著降低已涂布基材透明度,使其不能充分看透的密度的冷凝小水滴,则经干燥和固化的涂料被认为具有“良好”或“优异”的防起雾特性。

[0101] 在一些实施例中,经干燥和固化的涂料组合物足够耐久,使得在最初并且在25℃水中浸泡1小时后提供良好或优异的防雾特征。在其它实施例中,经干燥和固化的涂料组合物足够耐久,使得其在50℃水中浸泡24小时或在65℃水中浸泡120小时后,可提供良好或优异的防雾特征。

[0102] 在一些实施例中,经干燥和固化的涂料组合物在线性剃刀磨损测试后呈现机械耐久性(即涂料的雾度仅增加1-7%雾度变化),并且在用纸巾擦拭涂层100、200或300个循环后未观察到刮痕。

[0103] 有多种制品可受益于防雾涂料,如交通标志、机动车窗户(尤其是挡风玻璃)、防护眼罩(例如护目镜、面罩、头盔等)和建筑镶嵌玻璃、以及其它装饰性玻璃制品。

[0104] 可涂布防雾涂料组合物的基材优选对可见光透明或半透明。如果涂料组合物用于不同目的,则作为另外一种选择,基材可为不透明的,如在不锈钢、聚氯乙烯和纤维板的情况下。基材包括有机和无机材料。示例性基材由以下制成:聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二酯)、聚碳酸酯(PC)、烯丙基二乙二醇碳酸酯、聚丙烯酸酯(如聚甲基丙烯酸甲酯)、聚苯乙烯、聚砜、聚醚砜、乙酸丁酸纤维素、玻璃等,包括它们的共混物和层压体。通常,基材为材料的膜、薄片、面板或嵌板形式,并且为制品的一部分。基材可为平坦的、弯曲的、或成形的。待涂布的基材可通过吹塑、浇注、挤塑或注模来制备。

[0105] 防雾涂料可涂布在基材的两个面上。作为另外一种选择,可将本发明的涂料涂布到基材的一个面上。基材的相对面可未经涂布或涂布有多种常规的防雾组合物。涂布表面优选应面向较高湿度的方向,例如在面罩上,具有防雾涂料的面应面向佩戴者。

[0106] 通过以下实例进一步说明本发明的目的和优点,但在这些例子中列举的具体材料及其量以及其他的条件和细节不应理解为是对本发明的不当限制。

[0107] 测试描述

[0108] 防起雾特性测试

[0109] 根据本发明的涂料的防起雾特性通过将涂布的基材放置于热水(在约50-60℃的温度下)容器上来测定。如果在10秒内观察到起雾,则认为涂料具有“不良”的防起雾特性。如果在10-60秒内观察到起雾,则认为涂料具有“良好”的防起雾特性。如果在60秒后观察到起雾,则认为涂料具有“优异”的防起雾特性。

[0110] 透射和雾度的测试

[0111] 使用Haze-Gard Plus雾度计(购自马里兰州银泉的毕克-加特纳公司(BYK-Gardiner(Silver Springs,MD)),根据ASTM D1003中所述的方法,测定本文所公开的透射和雾度值。

[0112] 涂料耐久性测试

[0113] 通过交叉影线/胶带粘附性测试,测定防雾涂料与(塑性)基材的粘附性。根据本发明例子制备的所有涂料均通过交叉影线/胶带粘附性测试。

[0114] 通过对涂布的基材进行线性磨损测试,测定防雾涂料的机械耐久性。通过在约1400克力(13.73N)的恒定力下用纸巾擦拭涂层100、200或300个循环,进行线性磨损测试。

随后,测试涂料的雾度,并且视觉观察刮痕的存在。

[0115] 材料

[0116] 实例中涉及到以下材料及其来源。

[0117]

材料	说明
NALCO 1115	含水(4nm)胶态二氧化硅分散体,以商品名“NALCO 1115”得自伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科公司(Nalco Co. (Naperville, IL))。
DVSZN004	含水(42nm)胶态二氧化硅分散体,得自伊利诺斯州内珀维尔的纳尔科公司(Nalco Co. (Naperville, IL))。
W835/140	具有聚碳酸酯主链的聚氨酯分散体,以商品名“INCOREZ W835/140”得自英国兰开夏的Incorez公司(Lancashire, England)。
W835/177	具有聚酯主链的聚氨酯分散体,以商品名“INCOREZ W835/170”得自英国兰开夏的Incorez公司(Lancashire, England)。
W835/360	具有聚酯碳酸酯主链的聚氨酯分散体,以商品名“INCOREZ W835/360”得自英国兰开夏的

[0118]

	Incorez 公司(Lancashire, England)。
R-960 R-961	聚氨酯分散体, 以商品名“R-961”得自荷兰哈利的帝斯曼集团(Royal DSM N.V. (Harleen, Netherlands))。
U9800	无溶剂脂族聚酯聚氨酯分散体, 以商品名“ABERDINGK U9800”得自北卡罗来纳州格林斯伯勒的欧宝迪博利有限公司(Alberdingk Boley, Inc. (Greensboro, NC))。
EM 2382	乙氧基化(9)三甲基丙烷三丙烯酸酯, 得自长兴化学公司(Eternal Chemical Co.)。
SR 502	乙氧基化(9)三甲基丙烷三丙烯酸酯, 以商品名“SR 502”得自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer Company (Exton, PA))。
2-甲基氮丙啶	得自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma Aldrich Chemical Company (St. Louis, MO))。
2-[甲氧基(聚乙烯氧基)丙基]三甲氧基硅烷	得自宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特有限公司(Gelest, Inc. (Morrisville, PA))。
ED-900	聚醚胺, 以商品名“JEFFAMINE ED-900”得自德克萨斯州伍德兰德(Woodlands, TX)。
ED-2003	聚醚胺, 以商品名“JEFFAMINE ED-2033”得自德克萨斯州伍德兰德(Woodlands, TX)。
单甲基丙烯酸聚(乙二醇)(200)酯	得自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma Aldrich Chemical Company (St. Louis, MO))。
琥珀酸酐	得自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfar Aesar (Ward Hill, MA))。
三乙胺	得自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学

[0119]

	品公司 (Sigma Aldrich Chemical Company (St. Louis, MO))。
THF	四氢呋喃，得自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学品公司 (Sigma Aldrich Chemical Company (St. Louis, MO))。
AL-2450	氧化铝纳米粒子分散体 (50 重量%)，以商品名“NANO ARC AL-2450”得自伊利诺斯州罗密欧维尔的纳米顶级技术公司 (Nanophase Technologies, Corp. (Romeoville, IL))。
BRIJ 30	四乙二醇十二烷基醚，以商品名“BRIJ 30”得自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学品公司 (Sigma Aldrich Chemical Company (St. Louis, MO))。
BYK-346	有机硅表面活性剂，以商品名“BYK-346”得自赢讯 (Innovadex)。
A-18	离子表面活性剂，以商品名“POLYSTEP A-18”得自伊利诺斯州诺斯菲尔德的斯泰潘公司 (Stepan Company (Northfield, IL))。
BC-10	离子表面活性剂，以商品名“Hitenol BC-10”得自日本第一工业制药株式会社 (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku., Ltd., Japan)。
PEG 一甲基醚	聚(乙二醇)甲基醚 (Mw = 550) 得自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学品公司 (Sigma Aldrich Chemical Company (St. Louis, MO))。

[0120] 实例

[0121] 制备例1-4

[0122] 包含PEG硅烷表面处理的纳米粒子的合成：

[0123] 对于制备例1-3中的每一个，用官能性硅烷改性的二氧化硅纳米粒子通过向所选二氧化硅纳米粒子分散体中缓慢加入适量官能性硅烷来制备。二氧化硅纳米粒子分散体与官能性硅烷的相对量根据所期望的等效表面覆盖来确定。在室温下将所得分散体搅拌4小

时,随后在烘箱中加热至65℃过夜。下表1描述了制备例1-3中的每一个获得的二氧化硅纳米粒子、所用官能性硅烷和覆盖百分比。如下文实例中所述,使用具有不同粒度和表面覆盖的所得改性纳米粒子分散体。

[0124] 表1

[0125]

制备例	纳米粒子	%表面覆盖	官能性硅烷
1	NALCO 1115	0	
2	DVSZN004	50	2-[甲氧基(聚乙烯氧基)丙基]三甲氧基硅烷
3	DVSZN004	100	2-[甲氧基(聚乙烯氧基)丙基]三甲氧基硅烷
4	DVSZN004	5	2-[甲氧基(聚乙烯氧基)丙基]三甲氧基硅烷

[0126] 制备例4

[0127] 多官能氮丙啶交联剂PZ-2382和PZ-502的合成:

[0128] 三官能氮丙啶交联剂PZ-2382和PZ-502通过EM2382(MW=692)或SR-502(MW=692)与2-甲基氮丙啶的迈克加成反应来制备。简而言之,在室温下向EM2382或SR-502(30克,0.0434摩尔)中逐滴加入2-甲基氮丙啶(9.1克,0.1385摩尔),随后在室温下将所得混合物搅拌1小时,接着在60℃下回流24小时。在真空下移除过量甲基氮丙啶,最终获得浅黄色液体产物,并且分别称为PZ-2382和PZ-502。5.8至6.4的双键消失证实丙烯酸酯基与甲基氮丙啶中的NH之间的反应成功完成。

[0129] 使用得自亚利桑那州图森的布鲁克拜厄斯宾公司(Bruker BioSpin Corporation (Tucson, AZ))的现代500MHz Avance III Bruker NMR,获得“EM-2382”三官能丙烯酸酯的NMR谱。根据分析,该丙烯酸酯包含30重量%的以下表面活性剂:

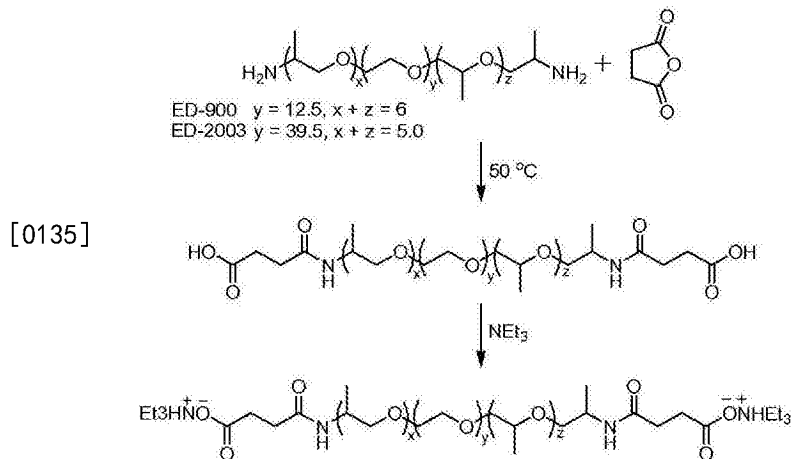
[0130] $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$

[0131] 因此,由“EM-2382”制备的氮丙啶交联剂经计算包含23重量%的此类表面活性剂。

[0132] 制备例5

[0133] PEG基铵盐(900-DA和2003-DA)的合成:

[0134] 在50℃下,向溶解于THF中的丁二酸酐(10克)中加入ED-900(50克)或ED-2003(100克)。在50℃下反应24小时后,在真空下移除THF后,分别获得产物黄色粘稠液体或浅黄色蜡状物。将所得PEG基二酸溶解于水中,获得30%水溶液,向其中加入10克三乙胺并且在室温下搅拌30分钟,获得具有30重量%固体的PEG基二羧酸铵盐。所得产物以盐形式用于后续实例中。反应方案如下所示。



[0136] 形成防雾涂料的一般方法

[0137] 在室温下将组分混合在一起并且搅拌20分钟。使用15号迈耶棒(Mayer bar)或经由浸涂,将固体含量为约30-35%的所得涂料溶液涂布在聚酯(PET)、聚碳酸酯(PC)或玻璃基材上。随后所得涂料在110-120°C的温度下固化20-30分钟,形成具有适宜特性的涂层(即透明并且耐久的防雾涂层)。

[0138] 浸涂方法

[0139] 将具有新制备的聚碳酸酯镜头滑座的卡夹置放于Velmax Unislide浸涂机的金属棒上。对准滑座以使侧面垂直于实验工作台顶部,并且底部平行于实验工作台顶部。用胶带固定长尾卡夹。将基材浸渍于涂料溶液中,并且以约1mm/s的适当牵拉速度逐渐拉出。

[0140] 实例1

[0141] 将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,79.7克)与4.5克PZ-2382(纯)和15.8克水混合,随后搅拌20分钟直至获得均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(30重量%固体)施涂于PC膜上,随后在110°C下固化20分钟。如上所述测试所得涂布PC膜的防雾效能。实例1的样品具有“优异”的防起雾特性(在暴露于50°C蒸气65-70秒后起雾),同时具有良好的透光率(>90%)。

[0142] 实例2

[0143] 将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,75.0克)与6.0克PZ-2382(纯)和9.0克水混合,随后搅拌20分钟直至获得均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(30重量%固体)施涂于PC膜上,随后在110°C下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50°C蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90%)。浸泡于室温水1小时以及50°C水中24小时后,涂布PC膜仍呈现“良好”的防雾效能。

[0144] 实例3

[0145] 将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,65.6克)与9.0克PZ-2382(纯)和25.37克水混合,随后搅拌20分钟直至获得均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(30重量%固体)施涂于PC膜上,随后在110°C下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50°C蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90%)。浸泡于室温水1小时以及50°C水中24小时后,涂布PC膜仍呈现“良好”的防雾效能。

[0146] 实例4

[0147] 将聚氨酯分散体W835/177(34重量%,61.8克)与9.0克PZ-2382(纯)和29.2克水混

合,随后搅拌20分钟直至获得均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(30重量%固体)施涂于PC膜上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90%)。浸泡于室温水1小时以及50℃水中24小时后,涂布PC膜仍呈现“良好”的防雾效能。

[0148] 实例5

[0149] 将聚氨酯分散体W835/360(33重量%,63.6克)与9.0克PZ-2382(纯)和27.4克水混合,随后搅拌20分钟直至获得均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(30重量%固体)施涂于PC膜上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90%)。浸泡于室温水1小时以及50℃水中24小时后,涂布PC膜仍呈现“良好”的防雾效能。

[0150] 实例6

[0151] 将聚氨酯分散体U9800(34重量%,61.8克)与9.0克PZ-2382(纯)和29.2克水混合,随后搅拌20分钟直至获得均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(30重量%固体)施涂于PC膜上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90%)。浸泡于室温水1小时以及50℃水中24小时后,涂布PC膜仍呈现“良好”的防雾效能。

[0152] 实例7

[0153] 将聚氨酯分散体R961(34重量%,61.8克)与9.0克PZ-2382(纯)和29.2克水混合,随后搅拌20分钟直至获得均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(30重量%固体)施涂于PC膜上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90%)。浸泡于室温水1小时以及50℃水中24小时后,涂布PC膜仍呈现“良好”的防雾效能。

[0154] 实例8

[0155] 将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,74.1克)与6.0克PZ-502(纯)、1.0g BYK-346和18.9克水混合,随后搅拌20分钟直至获得均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(30重量%固体)施涂于PC膜上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90%)。浸泡于室温水1小时以及50℃水中24小时后,涂布PC膜仍呈现“良好”的防雾效能。

[0156] 实例9

[0157] 将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,74.1克)与6.0克PZ-502(纯)、1.0克BRIJ30和18.9克水混合,随后搅拌20分钟直至获得均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(30重量%固体)施涂于PC膜上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90%)。浸泡于室温水1小时以及50℃水中24小时后,涂布PC膜仍呈现“良好”的防雾效能。

[0158] 下表1总结了上文实例1-9所得固化涂料(PC膜上)中的组分和各组分的相对量。

[0159] 表1

[0160]

实例	聚氨酯类型和重量%	氮丙啶类型和重量%	表面活性剂类型和重量%
----	-----------	-----------	-------------

[0161]

	W835/1 40	W835/1 77	W835/3 60	U98 00	R96 1	PZ- 2382 *	PZ - 50 2	BYK -346	BRI J 30
1	85					15			
2	80					20			
3	70					30			
4		70				30			
5			70			30			
6				70		30			
7					70	30			
8	79						20	1	
9	79						20		1

[0162] 如上所述,PZ-2382包含23%的表面活性剂。因此,

[0163] 15重量%PZ-2382=3.5重量%表面活性剂和11.5重量%亲水性氮丙啶交联剂

[0164] 20重量%PZ-2382=4.6重量%表面活性剂和15.4重量%亲水性氮丙啶交联剂

[0165] 30重量%PZ-2382=6.9重量%表面活性剂和23.1重量%亲水性氮丙啶交联剂

[0166] 实例10

[0167] 将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,75.0克)与4.5克PZ-2382(纯)、5.0克PEG改性的DVSZN004(制备例2,50%覆盖和30重量%固体)和15.5克水混合,随后搅拌20分钟直至获得均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(30重量%固体)施涂于PC膜上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。在1400克力下使用纸巾线性磨损超过100个循环后,未观察到刮痕。浸泡于室温水1小时以及50℃水中24小时后,涂布PET膜仍呈现“良好”的防雾效能。

[0168] 实例11A

[0169] 将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,75.0克)与4.5克PZ-2382(纯)、5.0克PEG改性的DVSZN004(制备例2,50%覆盖和30重量%固体)和15.5克水混合,随后搅拌20分钟直至获得均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(30重量%固体)施涂于PC膜上,随后在110℃下固化

20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。在1400克力下使用纸巾线性磨损超过100个循环后,未观察到刮痕。浸泡于室温水1小时以及50℃水中24小时后,涂布PET膜仍呈现“良好”的防雾效能。

[0170] 实例11B

[0171] 以与实例11A相同的方式将与实例11A相同的涂料组合物施涂于PET膜。所得涂布PET膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水1小时以及50℃水中24小时后,涂布PET膜仍呈现“良好”的防雾效能。

[0172] 实例11C

[0173] 以与实例11A相同的方式将与实例11A相同的涂料组合物施涂于聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)膜。所得涂布PMMA膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水1小时以及50℃水中24小时后,涂布PET膜仍呈现“良好”的防雾效能。

[0174] 实例11D

[0175] 以与实例11A相同的方式将与实例11A相同的涂料组合物施涂于玻璃基材。所得涂布玻璃基材呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水1小时以及50℃水中24小时后,涂布PET膜仍呈现“良好”的防雾效能。

[0176] 实例12

[0177] 将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,65.6克)与7.5克PZ-2382(纯)、5.0克PEG改性的DVSZN004(制备例2,50%覆盖和30重量%固体)和21.9克水混合,随后搅拌20分钟直至获得均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(30重量%固体)施涂于PC板上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC板呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水1小时以及50℃水中24小时后,涂布PET膜仍呈现“良好”的防雾效能。

[0178] 实例13

[0179] 将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,65.6克)与7.5克PZ-2382(纯)、5.0克PEG改性的DVSZN004(制备例3,100%覆盖和30重量%固体)和21.9克水混合,随后搅拌20分钟直至获得均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(30重量%固体)施涂于PC膜上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水1小时以及50℃水中24小时后,涂布PET膜仍呈现“良好”的防雾效能。

[0180] 实例14

[0181] 将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,65.6克)与7.5克PZ-2382(纯)、5.0克PEG改性的DVSZN004(制备例2,50%覆盖和30重量%固体)和21.9克水混合,随后搅拌20分钟直至获得均质分散体。随后,在搅拌下将0.6克单甲基丙烯酸聚(乙二醇)(200)酯加入上述分散体中,直至形成均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(30重量%固体)施涂于PC膜上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水1小时以及50℃水中24小时后,涂布PET膜仍呈现“良好”的防雾效能并且耐久。

[0182] 实例15

[0183] 将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,65.6克)与7.5克PZ-2382(纯)、5.0克PEG改性的DVSZN004(制备例2,50%覆盖和30重量%固体)和21.9克水混合,随后搅拌20分钟直至获得均质分散体。随后,在搅拌下将1.0克BYK-346加入上述分散体中,直至形成均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(30重量%固体)施涂于PC膜上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水中1小时以及50℃水中24小时后,涂布PET膜仍呈现“良好”的防雾效能并且耐久。

[0184] 实例16

[0185] 将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,65.6克)与7.5克PZ-2382(纯)、5.0克PEG基改性DVSZN004(制备例2,50%覆盖和30重量%)和21.9克水混合,随后搅拌20分钟直至获得均质分散体。随后,在搅拌下将1.0克BRIJ30加入上述分散体中,直至形成均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(30重量%固体)施涂于PC膜上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水中1小时以及50℃水中24小时后,涂布PET膜仍呈现“良好”的防雾效能并且耐久。

[0186] 实例17

[0187] 将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,65.6克)与7.5克PZ-2382(纯)、1.5克AL-2450和22.9克水混合,随后搅拌20分钟直至获得均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(30重量%固体)施涂于PC膜上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水中1小时以及50℃水中24小时后,涂布PET膜仍呈现“良好”的防雾效能并且耐久。

[0188] 实例18

[0189] 将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,8.43克)与0.94克R-961(32%)、1.15克PZ-2382(纯)、和2.5克PEG基改性DVSZN004(制备例2,50%覆盖和10重量%固体)混合,随后搅拌20分钟直至获得均质分散体。随后,在搅拌下将0.4克A-18和0.2克BC-10分别加入上述分散体中,直至形成均质分散体。用14号迈耶棒将溶液施涂于PC膜上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水中1小时以及50℃水中24小时后,涂布PC膜仍呈现“良好”的防雾效能并且耐久。

[0190] 实例19

[0191] 将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,65.6克)与6.0克PZ-2382(纯,如上文制备例21中所述制备)、10.0克PEG基改性DVSZN004(制备例4,5%覆盖和30重量%)和18.4克水混合,随后搅拌20分钟直至获得均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(30重量%固体)施涂于PC膜上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水中1小时以及50℃水中24小时后,涂布PC膜仍呈现“良好”的防雾效能。

[0192] 实例20

[0193] 将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,56.3克)与6.0克PZ-2382(纯)、20.0克PEG基改性DVSZN004(制备例4,5%覆盖和30重量%)和17.7克水混合,随后搅拌20分钟直至获得均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(30重量%固体)施涂于PC膜上,随后在110℃下固化20分

钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水1小时以及50℃水中24小时后,涂布PC膜仍呈现“良好”的防雾效能。

[0194] 实例21

[0195] 将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,28.1克)与6.0克PZ-2382(纯)、50.0克PEG基改性DVSZN004(制备例4,5%覆盖和30重量%)和15.9克水混合,随后搅拌20分钟直至获得均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(30重量%固体)施涂于PC膜上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水1小时以及50℃水中24小时后,涂布PC膜仍呈现“良好”的防雾效能。

[0196] 下表2总结了上文实例10-21的基材上所得固化涂料中的组分和各组分的相对量。

[0197]

实例	聚氨酯类型 和重量%		氮 丙 啉 PZ-2382 重量%*	纳米粒子类型和重量%			表面活 性剂或 添加剂 的类型 和重量 %	
	W835/1 40	R96 1		制备例				AL- 2450
				1	2	3		
10	80		15	5				
11A- D	80		15		5			
12	70		25		5			
13	70		25			5		
14	68.6		24.5		4.9		2 — 甲基醚	
15	68		24.2		4.8		3.2 BYK- 346	
16	68		24.2		4.8		3.2 BRIJ	

[0198]

								30
17	72		25.6				2.4	
18	54	6	23		5			8 A-18 & 4 BC-10
19	70		20		10			
20	60		20		20			
21	30		20		50			

[0199] 如上所述,PZ-2382包含23%的表面活性剂。因此,

[0200] 15重量%PZ-2382=3.5重量%表面活性剂和11.5重量%亲水性氮丙啶交联剂

[0201] 25重量%PZ-2382=5.8重量%表面活性剂和19.2重量%亲水性氮丙啶交联剂

[0202] 24.2重量%PZ-2382=5.6重量%表面活性剂和18.6重量%亲水性氮丙啶交联剂

[0203] 23重量%PZ-2382=5.3重量%表面活性剂和17.7重量%亲水性氮丙啶交联剂

[0204] 实例22

[0205] 在搅拌下将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,60.9克)与15克900-DA(30重量%,如上文制备例5中所述制备)混合,形成均质分散体,随后加入6.0克PZ-2382(纯)和18.1克水,并且搅拌20分钟直至获得均质分散体。经由Velmax Unislid浸涂机将溶液(30重量%固体)施涂于PC板上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水240小时以及80℃水中96小时或65℃水中120小时后,涂布PC板仍呈现“优异”的防雾效能并且极耐久。

[0206] 实例23

[0207] 在搅拌下将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,60.2克)与29.2克900-DA(30重量%)混合,形成均质分散体,随后加入7.0克PZ-2382(纯)和3.6克水,并且搅拌20分钟直至获得均质分散体。经由Velmax Unislid浸涂机将溶液(35重量%固体)施涂于PC板上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水240小时以及80℃水中96小时或65℃水中120小时后,涂布PET膜仍呈现“优异”的防雾效能并且极耐久。

[0208] 实例24

[0209] 在搅拌下将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,54.7克)与35克900-DA(30重量%)混合,形成均质分散体,随后加入7.0克PZ-2382(纯)和3克水,并且搅拌20分钟直至获得均质分散体。经由Velmax Unislid浸涂机将溶液(35重量%固体)施涂于PC板上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水240小时以及80℃水中96小时或65℃水中120小时后,涂布PC板仍呈现“优异”的防雾效能并且极耐久。

[0210] 实例25

[0211] 在搅拌下将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,65.6克)与23.3克900-DA(30重量%)混合,形成均质分散体,随后加入7.0克PZ-2382(纯)、1克BYK-346和3克水,并且搅拌20分钟直至获得均质分散体。经由Velmax Unislid e浸涂机将溶液(35重量%固体)施涂于PC板上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水240小时以及80℃水中96小时或65℃水中120小时后,涂布PC膜仍呈现“优异”的防雾效能并且极耐久。通过浇铸和浸涂方法,用上述涂料溶液涂布玻璃板和PC镜头,继而在110℃下固化20分钟。浸泡于室温水以及热水中24小时之前和之后,所得涂布玻璃板和PC镜头具有“优异”的防雾效能。

[0212] 实例26

[0213] 在搅拌下将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,54.7克)与35.0克900-DA(30重量%)混合,形成均质分散体,随后加入7.0克PZ-2382(纯)、1克BYK-346和4克水,并且搅拌20分钟直至获得均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(35重量%固体)施涂于PC板上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水240小时以及80℃水中96小时或65℃水中120小时后,涂布PC膜仍呈现“优异”的防雾效能并且极耐久。通过浇铸和浸涂方法,用上述涂料溶液涂布玻璃板和PC镜头,继而在110℃下固化20分钟。浸泡于室温水以及热水中24小时之前和之后,所得涂布玻璃板和PC镜头具有“优异”的防雾效能。

[0214] 实例27

[0215] 在搅拌下将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,56.3克)与15.0克900-DA(30重量%)混合,形成均质分散体,随后加入6.0克PZ-2382(纯)、5.0克PEG改性的DVSZN004(制备例2,50%覆盖和30重量%)和17.7克水,并且搅拌20分钟直至获得均质分散体。经由Velmax Unislid e浸涂机将溶液(30重量%固体)施涂于PC板上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水240小时以及80℃水中96小时或65℃水中120小时后,涂布PC膜仍呈现“优异”的防雾效能并且极耐久。通过浸涂,用上述涂料溶液涂布PC镜头,继而在110℃下固化20分钟。浸泡于室温水以及热水中24小时之前和之后,所得涂布PC镜头具有“优异”的防雾效能。

[0216] 实例28

[0217] 在搅拌下将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,60.9克)与15克2003-DA(30重量%)混合,形成均质分散体,随后加入6.0克PZ-2382(纯)和18.1克水,并且搅拌20分钟直至获得均质分散体。经由Velmax Unislid e浸涂机将溶液(30重量%固体)施涂于PC板上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水240小时以及80℃水中96小时或65℃水中120小时后,涂布PC板仍呈现“优异”的防雾效能并且极耐久。

[0218] 实例29

[0219] 在搅拌下将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,60.9克)与25克900-DA(30重量%)混合,形成均质分散体,随后加入3.0克PZ-502(纯)和11.1克水,并且搅拌20分钟直至获得均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(30重量%固体)施涂于PC膜上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率

(>90)。浸泡于室温水240小时以及80℃水中96小时或65℃水中120小时后,涂布PC膜仍呈现“优异”的防雾效能并且极耐久。

[0220] 实例30

[0221] 在搅拌下将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,60.9克)与25克900-DA(30重量%)混合,形成均质分散体,随后加入3.0克PZ-502(纯)和11.1克水,并且搅拌20分钟直至获得均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(30重量%固体)施涂于PC板上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水240小时以及80℃水中96小时或65℃水中120小时后,涂布PC膜仍呈现“优异”的防雾效能并且极耐久。

[0222] 实例31

[0223] 在搅拌下将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,60.9克)与25克900-DA(30重量%)混合,形成均质分散体,随后加入3.0克XL-706(纯)和11.1克水,并且搅拌20分钟直至获得均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(30重量%固体)施涂于PC膜上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水240小时以及80℃水中96小时或65℃水中120小时后,涂布PC膜仍呈现“优异”的防雾效能并且极耐久。

[0224] 实例32

[0225] 在搅拌下将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,60.9克)与25克900-DA(30重量%)混合,形成均质分散体,随后加入3.0克CX-100(纯)和11.1克水,并且搅拌20分钟直至获得均质分散体。用14号迈耶棒将溶液(30重量%固体)施涂于PC膜上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水240小时以及80℃水中96小时或65℃水中120小时后,涂布PC膜仍呈现“优异”的防雾效能并且极耐久。

[0226] 实例33

[0227] 在搅拌下将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,54.7克)与35.0克900-DA(30重量%)混合,形成均质分散体,随后加入7.0克PZ-2382(纯)、1克BRIJ30和4克水,并且搅拌20分钟直至获得均质分散体。用14号迈耶棒或通过浸涂,将溶液(35重量%固体)施涂于PC板上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水240小时以及80℃水中96小时或65℃水中120小时后,涂布PC膜仍呈现“优异”的防雾效能并且极耐久。通过浇铸和浸涂方法,用上述涂料溶液涂布玻璃板和PC镜头,继而在110℃下固化20分钟。浸泡于室温水以及热水中24小时之前和之后,所得涂布玻璃板和PC镜头具有“优异”的防雾效能。

[0228] 实例34

[0229] 在搅拌下将聚氨酯分散体W835/140(32重量%,65.6克)与23.3克900-DA(30重量%)混合,形成均质分散体,随后加入7.0克PZ-2382(纯)、1克BRIJ30和3克水,并且搅拌20分钟直至获得均质分散体。用14号迈耶棒或通过浸涂,将溶液(35重量%固体)施涂于PC板上,随后在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时未出现雾)和良好的透光率(>90)。浸泡于室温水240小时以及80℃水中96小时或65℃水中120小时后,涂布PC膜仍呈现“优异”的防雾效能并且极耐久。通过浇铸和浸涂方法,用

上述涂料溶液涂布玻璃板和PC镜头,继而在110℃下固化20分钟。浸泡于室温水以及热水中24小时之前和之后,所得涂布玻璃板和PC镜头具有“优异”的防雾效能。

[0230] 下表3总结了上文实例22-34的基材上所得固化涂料中的组分和各组分的相对量。

[0231] 表3

[0232]

实例	聚氨酯重量 % (W835/140)	二酸盐的类型和 重量%		氮丙啶 的类型 和 重量%		
		900-DA	2003- DA	PZ- 2382*	BYK- 346	BRIJ 30
22	65	15		20		
23	55	25		20		
24	50	30		20		
25	58.3	19.4		19.4	2.8	
26	48.6	29.1		19.4	2.7	
27* *	60	15		20		
28	65		15	20		

[0233] 如上所述,PZ-2382包含23%的表面活性剂。因此,

[0234] 15重量%PZ-2382=3.5重量%表面活性剂和11.5重量%亲水性氮丙啶交联剂

[0235] 25重量%PZ-2382=5.8重量%表面活性剂和19.2重量%亲水性氮丙啶交联剂

[0236] 24.2重量%PZ-2382=5.6重量%表面活性剂和18.6重量%亲水性氮丙啶交联剂

[0237] 23重量%PZ-2382=5.3重量%表面活性剂和17.7重量%亲水性氮丙啶交联剂

[0238] **实例27还包含5重量%制备例2的二氧化硅纳米粒子。

[0239] 由表3的组合物制备的所有防雾涂料均呈现优异的机械耐久性(即在线性剃刀磨损测试后涂料的雾度仅增加1-7%雾度变化,并且在用纸巾擦拭涂层300个循环后未观察到刮痕)。

[0240] 实例29在搅拌下将以商品名“ROSHIELD™3188”购自陶氏涂料材料(Dow Coating Materials)的丙烯酸类胶乳(40.5重量%,43.5克)与900-DA(30重量%,30克)混合,形成均质分散体。随后分别加入PZ-2382(7.0克,纯)和19.5克水,并且将所得溶液搅拌20分钟。由此获得最终分散溶液(35重量%固体),随后用14号迈耶棒施涂于PC膜上。将所得涂料在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时1分钟后未出现雾)和良好的光学性质(透光率高达90%)。对样品进行两项水浸泡测试,一项在室温下

120小时,而一项在65℃下120小时。浸泡过的PC样品展示优异的抗水性,并且保持防雾特性。

[0241] 实例30在搅拌下将以商品名“NEOPAC R-9036”购自帝斯曼利康树脂公司(DSM NeoResins Company)的聚氨酯/丙烯酸类混合胶乳(40重量%,43.5克)与900-D(30重量%,30.0克)混合,形成均质分散体。随后分别加入PZ-2382(7.0克,纯)和19.5克水,并且搅拌所得溶液20分钟直至获得均质分散体。由此获得最终分散溶液(35重量%固体),随后用14号迈耶棒施涂于PC膜上。将所得涂料在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时1分钟后未出现雾)和良好的光学性质(透光率高达90%)。对样品进行两项水浸泡测试,一项在室温下120小时,而一项在65℃下120小时。浸泡过的PC样品展示优异的抗水性,并且保持防雾特性。

[0242] 实例31

[0243] 通过在搅拌条件下混合NaIco1050二氧化硅纳米粒子溶胶(180克,10重量%)与浓H₂SO₄,至pH值=2~3,制备包含环氧基硅烷表面处理的二氧化硅纳米粒子。随后将γ-缩水甘油氧基丙基-三甲氧基硅烷(1.31克,50摩尔%覆盖)滴加到酸化的溶胶分散体中。加入后,将溶液在60℃下加热过夜。反应后,通过加入NaOH水溶液(5重量%)调节溶液pH值至中性条件。

[0244] 将以商品名“NeoResin R960”购自帝斯曼利康树脂公司(DSM NeoResins Company)的聚氨酯分散体(4.0克,10重量%)与以商品名“VPLS2058”得自拜耳公司(Bayer Company)的包含羟基的丙烯酸类胶乳(2.0克,10重量%)混合。向溶液中依序加入以商品名“Bayhdur2665”购自拜耳公司(Bayer Company)的聚异氰酸酯(0.04克,纯)、PZ-2382(0.15克,纯)和环氧基硅烷改性的纳米粒子(50摩尔%覆盖,2.0克,10重量%)。将最终溶液搅拌10分钟。由此获得最终分散溶液(35重量%固体),随后用14号迈耶棒施涂于PC膜上。将所得涂料在110℃下固化20分钟。所得涂布PC膜呈现“优异”的防雾效能(在暴露于50℃蒸气时1分钟后未出现雾)和良好的光学性质(透光率高达90%)。