



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106459359 B

(45)授权公告日 2019.06.14

(21)申请号 201580034194.X

(22)申请日 2015.06.15

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106459359 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(30)优先权数据

62/016,221 2014.06.24 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.12.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/035729 2015.06.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/200014 EN 2015.12.30

(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 苏珊·M·恩德勒

乔恩·P·尼特费尔德 卢永上

理查德·G·汉森

苏雷什·S·伊耶

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 牛海军

(51)Int.Cl.

C08G 18/75(2006.01)

C08G 18/66(2006.01)

C08G 18/48(2006.01)

C08G 18/32(2006.01)

C08G 18/12(2006.01)

C08G 18/08(2006.01)

C09D 175/12(2006.01)

(56)对比文件

US 2010055471 A1,2010.03.04,说明书第[0001]-[0049]段,实施例1,3.

CN 102083879 A,2011.06.01,说明书第[0094]-[0116]段.

CN 102482530 A,2012.05.30,说明书第[0013]-[0154]段.

CN 103841998 A,2014.06.04,说明书第[0020]-[0084]段,实施例7.

DE 4230997 A1,1994.03.24,说明书第10页第30-64行.

审查员 李蔚慰

权利要求书2页 说明书24页

(54)发明名称

聚氨酯气溶胶组合物、制品及相关方法

(57)摘要

本发明提供了单组分架藏稳定的聚氨酯气溶胶组合物及相关制品和方法。当喷涂到基材上并干燥后,这些组合物提供聚氨酯膜。这些聚氨酯膜相比于已知的气溶胶组合物表现出改善的防潮性、光学透明度和耐候性,在不利的环境条件下尤其如此。所述组合物通常包含水性聚氨酯分散体,所述水性聚氨酯分散体包含通过使(i)具有异氰酸酯反应性官能团的多元醇或硫醇、(ii)经中和的水增溶性化合物和(iii)二异氰酸酯反应而获得的氨基甲酸酯部分,和任选地硅烷

末端基团;推进剂;以及任选地一种或多种添加剂。

1. 一种聚氨酯气溶胶组合物, 包含:

(a) 聚氨酯聚合物, 所述聚氨酯聚合物通过下列步骤获得:

(i) 使混合物发生反应以形成异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物, 所述混合物包含具有异氰酸酯反应性官能团的多元醇或硫醇和二异氰酸酯, 和

(ii) 将所述异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物依次与阴离子水增溶性化合物、用于中和所述水增溶性化合物的阴离子基团的中和化合物、以及异氰酸酯反应性硅烷化合物反应;

(b) 水; 以及

(c) 推进剂。

2. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述异氰酸酯反应性硅烷化合物具有下式:



其中 R^2 为氢或 C_1-C_4 烷基, R^3 为二价亚烷基、亚烷基芳基、氧化烯基; 并且Z选自 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NHR^4$ 和 $-NH_2$, 其中 R^4 为芳族或脂族环状基团。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物, 其中所述阴离子水增溶性化合物具有下式:



其中B为O、S、NH或NR, 其中R为包含1至4个碳原子的烷基基团; R^1 为三价有机连接基团; 并且A为选自 $-OSO_3 M$ 、 $-CO_2 M$ 和 $-OPO(OM)_2$ 的阴离子基团, 并且其中M为水溶性阳离子。

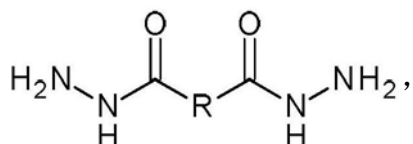
4. 根据权利要求1或2所述的组合物, 其中所述水以基于除所述推进剂之外的所述组合物的总重量计50重量%至90重量%范围内的量存在。

5. 根据权利要求1或2所述的组合物, 其中所述推进剂包括二甲醚。

6. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述聚氨酯聚合物还包含通过使所述异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物与异氰酸酯反应性增链剂发生反应而获得的脲部分。

7. 根据权利要求6所述的组合物, 其中所述异氰酸酯反应性增链剂为肼或酰肼。

8. 根据权利要求7所述的组合物, 其中所述酰肼选自碳二酰肼、乙二酸二酰肼、硫代卡巴肼或具有下式的二酰肼:



其中R为共价键、杂原子或二价有机基团。

9. 根据权利要求1所述的组合物, 还包含流变改性剂。

10. 根据权利要求9所述的组合物, 其中所述流变改性剂为包括氨基甲酸酯嵌段共聚物的增稠剂。

11. 根据权利要求10所述的组合物, 其中所述氨基甲酸酯嵌段共聚物为疏水改性的环氧乙烷基氨基甲酸酯嵌段共聚物。

12. 根据权利要求9所述的组合物, 其中所述流变改性剂以基于所述组合物的总重量计0.1重量%至5重量%范围内的量存在。

13. 根据权利要求1所述的组合物, 还包含消泡剂。

14. 根据权利要求13所述的组合物, 其中所述消泡剂包括改性的多元醇。

15. 根据权利要求13所述的组合物, 其中所述消泡剂以基于组合物的总重量计0.01重

量%至1.2重量%范围内的量存在。

16. 一种气溶胶装置,包括:

气密密封容器,其中根据权利要求1所述的聚氨酯气溶胶组合物经由阀被包封于所述气密密封容器中;以及

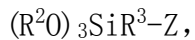
致动器,所述致动器用于从所述容器中分配所述聚氨酯气溶胶组合物。

17. 一种由一体型组合物在基材上提供交联聚氨酯涂层的方法,所述方法包括:

通过气溶胶致动器将根据权利要求1所述的聚氨酯气溶胶组合物沉积到所述基材上;以及

除去水以产生交联聚氨酯涂层。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中所述异氰酸酯反应性硅烷化合物具有下式:



其中 R^2 为氢或C1-C4烷基, R^3 为二价亚烷基、亚烷基芳基、或氧化烯基;并且Z选自-OH、-SH、-NHR⁴和-NH₂,其中R⁴为芳族或脂族环状基团。

聚氨酯气溶胶组合物、制品及相关方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求2014年6月24日提交的美国临时申请序列号61/016221的优先权，其公开内容全文以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明提供了可喷射聚氨酯组合物及相关制品和方法。该可喷射聚氨酯组合物更具体地为聚氨酯气溶胶组合物。

背景技术

[0004] 聚氨酯是广泛应用于商业和工业应用中的合成聚合物。这些聚合物的特征在于它们的氨基甲酸酯(-NH-CO-O-)化学键，其通过本领域中已知的方法制得，例如在合适的催化剂存在下通过使多官能异氰酸酯与二醇或多元醇反应而制得。热塑性聚氨酯的特征在于形成自组装嵌段结构的线型聚合物链，而热固性聚氨酯则形成共价结合的交联网络。通过合理选择二异氰酸酯和二醇或多元醇成分，聚氨酯能够被设计成抵抗湿气和化学品劣化，同时还表现出良好的柔韧性和韧性。

[0005] 前述特性使聚氨酯涂层和膜尤其可用于苛刻的室外环境下。在许多应用中，聚氨酯涂层能够在实现装饰性目的的同时还保护下面的基材免受环境风化、化学暴露、热和/或磨蚀。聚氨酯在保护性膜应用中的用途已在例如美国专利No. 6,607,831 (Ho等人) 和6,383,644 (Fuchs) 中有所描述。

[0006] 现代可采用气溶胶喷涂法将聚氨酯膜涂覆到基材上。气溶胶喷涂涉及将液体组合物和挥发性推进剂包封于共同的容器中，然后使用由推进剂产生的正压来驱动组合物从容器中喷出。例如，3M牌漆料保护喷膜使用聚氨酯组合物，该聚氨酯组合物可喷涂到车辆外表面上，然后干燥形成透明且耐用的保护性涂层。气溶胶产品对终端用户很有吸引力，因为它们易于使用、架藏稳定、无需混合，并且可形成非常平滑而均匀的膜。

发明内容

[0007] 尽管聚氨酯气溶胶组合物具有许多优势，但是它们也受限于某些技术问题。具体地，对于水性聚氨酯气溶胶组合物而言，主要问题是防潮性不足。在聚氨酯完全或基本完全干燥之前，该组合物易于吸潮。在最初施涂后不久暴露于降水、清洗或甚至湿气环境下，可能导致所得的膜失去其透明性并变得模糊或甚至不透明。常规的聚氨酯还存在暴露于阳光下趋于变黄的问题。

[0008] 本文提供了基于水性聚氨酯分散体的聚氨酯气溶胶组合物。这些分散体可喷涂到基材上，并在干燥后提供热固性或热塑性聚氨酯膜。发现这些膜与已知的气溶胶组合物相比表现出优异的耐湿气、热和紫外线能力、光学透明度以及机械特性，在不利的环境条件下尤其如此。例如，耐碎石冲击试验机评级(根据ASTM D-3170测得)优选为至少5，并且已在最终的固化膜中实现。这些性质使得本发明所提供的组合物非常适合室外应用，例如汽车油

漆保护膜,其中美观性和免受石屑、染污和碎片的影响都很重要。有利地,还发现这些聚氨酯膜在玻璃表面上表现出牢固的粘附性,同时仍然能够在其生命周期结束时从基材上手动移除。

[0009] 在第一方面,本发明提供了一种聚氨酯气溶胶组合物,该组合物包含:通过使(i)具有异氰酸酯反应性官能团的多元醇或硫醇;(ii)经中和的水增溶性化合物;(iii)二异氰酸酯;和(iv)包括肼或酰肼的异氰酸酯反应性增链剂反应而获得的聚合物;水;以及推进剂,其中该组合物在沉积于基材上时形成半透明或透明的膜。

[0010] 在第二方面,本发明提供了一种聚氨酯气溶胶组合物,该组合物包含:通过使(i)具有异氰酸酯反应性官能团的多元醇或硫醇;(ii)经中和的水增溶性化合物;(iii)二异氰酸酯反应而获得的氨基甲酸酯部分;甲硅烷基末端基团;水;以及推进剂。

[0011] 在第三方面,提供了制备聚氨酯气溶胶组合物的方法。该方法包括以下步骤:通过使混合物反应来获得异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,该混合物包含多元醇组分和二异氰酸酯,该多元醇组分包含具有两个异氰酸酯反应性基团的多元醇或硫醇;通过使异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物依次与下列化合物反应来提供增溶的聚氨酯预聚物:(i)酸性水增溶性化合物;和(ii)中和水增溶性化合物的碱;将增溶的聚氨酯预聚物分散于水中;使增溶的聚氨酯预聚物与包括肼或酰肼的异氰酸酯反应性增链剂发生反应;以及加入推进剂以获得聚氨酯气溶胶组合物。

[0012] 在第四方面,提供了由一体型组合物在基材上提供热塑性聚氨酯涂层的方法,该方法包括:通过气溶胶致动器用推进剂将水性聚氨酯分散体沉积到基材上,该水性聚氨酯分散体包含聚合物,该聚合物通过使(i)具有异氰酸酯反应性官能团的多元醇或硫醇;(ii)经中和的水增溶性化合物;(iii)二异氰酸酯;和(iv)包括肼或酰肼的异氰酸酯反应性增链剂反应来获得;从分散体中除去水以硬化热塑性聚氨酯涂层。

[0013] 在第五方面,提供了制备聚氨酯气溶胶组合物的方法,该方法包括:通过使混合物反应来获得异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,该混合物包含多元醇组分和二异氰酸酯,该多元醇组分包含具有两个异氰酸酯反应性基团的多元醇或硫醇;通过使异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物依次与下列化合物反应来提供增溶的聚氨酯预聚物:(i)酸性水增溶性化合物;(ii)中和所述水增溶性化合物的碱;和(iii)甲硅烷基末端基团;将增溶的聚氨酯预聚物分散于水中;使增溶的聚氨酯预聚物与异氰酸酯反应性增链剂反应;以及加入推进剂以获得聚氨酯气溶胶组合物。

[0014] 在第六方面,提供了利用一体型组合物在基材上提供交联聚氨酯涂层的方法,该方法包括下列步骤:通过气溶胶致动器用推进剂将水性聚氨酯分散体沉积到基材上,该水性聚氨酯分散体包含:通过使(i)具有异氰酸酯反应性官能团的多元醇或硫醇;(ii)经中和的水增溶性化合物;和(iii)二异氰酸酯反应而获得的氨基甲酸酯部分;甲硅烷基末端基团;以及水;并除去水以使甲硅烷基末端基团缩聚,从而提供交联聚氨酯涂层。

[0015] 在第七方面,提供了聚氨酯气溶胶组合物,其包含:通过使(i)具有异氰酸酯反应性官能团的多元醇或硫醇;(ii)经中和的水增溶性化合物;(iii)二异氰酸酯;和(iv)异氰酸酯反应性增链剂反应而获得的聚合物;水;以及二甲醚推进剂,其中聚合物具有在10,000g/mol至200,000g/mol范围内的重均分子量。

[0016] 在第八方面,提供了由一体型组合物在基材上提供热塑性聚氨酯涂层的方法,该

方法包括：通过气溶胶致动器用二甲醚推进剂将水性聚氨酯分散体沉积到基材上，该水性聚氨酯分散体包含通过使(i)具有异氰酸酯反应性官能团的多元醇或硫醇；(ii)经中和的水增溶性化合物；(iii)二异氰酸酯；和(iv)异氰酸酯反应性增链剂反应而获得的聚合物；以及从分散体中除去水以硬化热塑性聚氨酯涂层，其中聚合物具有在10,000g/mol至200,000g/mol范围内的重均分子量。

[0017] 定义

[0018] 如本文所用：

[0019] “二醇”意指具有正好为二的羟基官能度的化合物；

[0020] “二异氰酸酯”意指具有正好为二的异氰酸酯官能度的化合物；

[0021] “异氰酸酯”是指具有-N=C=O官能团的化合物；

[0022] “多元醇”是指具有二或更大的羟基官能度的化合物；

[0023] “聚氨酯”通常是指特征在于氨基甲酸酯键和/或脲键的聚合物；

[0024] “硫醇”是指具有-SH官能团的有机硫化合物；

[0025] “脲”是指具有-NH₂CO(NH₂)-化学键的化合物；并且

[0026] “氨基甲酸酯”是指具有-NH-CO-O-化学键的化合物。

具体实施方式

[0027] 如本文所用，术语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可提供某些益处的本文所述的实施方案。然而，在相同的情况下或其它情况下，也可优选其它实施方案。此外，对一个或多个优选实施方案的表述并不暗示其它实施方案是不可用的，且并非意图将其它实施方案排除在本发明范围之外。

[0028] 除非上下文另有明确指出，否则本文和所附权利要求书中使用的单数形式“一个”、“一种”和“该”包括复数指代。因此，例如，“一种”或“该”组分的提及可包括本领域技术人员已知的一种或多种组分或其等价物。此外，术语“和/或”意指所列元件中的一者或全部，或者所列元件中任意两者或多者的组合。

[0029] 对于“一个实施方案”、“某些实施方案”、“一个或多个实施方案”或“实施方案”而贯穿本说明书的参考，意味着结合实施方案所描述的具体的特征、结构、材料或特点包括在本发明的至少一个实施方案中。因此，贯穿本说明书的多处出现的短语，如“在一个或多个实施方案中”、“在某些实施方案中”、“在一个实施方案中”或“在实施方案中”，不一定指本发明的相同实施方案。具体特征、结构、材料或特性可在一个或多个实施方案中以任何合适的方式进行组合。

[0030] 在示例性实施方案中，本发明所提供的聚氨酯气溶胶组合物包含具有氨基甲酸酯部分和一个或多个甲硅烷基末端基团的预聚物、水、任选的添加剂例如流变改性剂和/或消泡剂、以及推进剂。这些组分将在以下部分予以详细考察。

[0031] 聚氨酯预聚物和聚合物

[0032] 本文所述的预聚物包含各种部分，其包括氨基甲酸酯部分(该氨基甲酸酯部分包含衍生自多异氰酸酯的部分以及衍生自多元醇和/或硫醇的部分)，经中和的阴离子水增溶性部分，一价末端甲硅烷基部分，以及任选地衍生自双官能脘或酰脘增链剂的聚脘部分，任选的衍生自(例如，多元醇和/或胺)增链剂的部分，以及各种其它任选的部分。

[0033] 一般来讲,甲硅烷基封端的聚氨酯分散体通过首先获得聚氨酯预聚物来制备。在这些实施方案中,预聚物由至少一种多元醇或硫醇组分、至少一种异氰酸酯反应性水增溶性组分、至少一种多异氰酸酯(例如,二异氰酸酯)组分以及任选地一种或多种多元醇和/或多胺增链剂来制备。任选地,然后将预聚物中和,并用烷氧基硅烷进行部分地封端。在一些实施方案中,所得的预聚物用双官能酰肼或肼化合物进行链扩增,其中剩余组分不含任何酰肼或肼基团。在用双官能酰肼或肼化合物进行链扩增之前或之后,可将预聚物分散于水中。然后在水解过程中,烷氧基硅烷基团转化为-Si-OH化学基团。在干燥时,Si-OH基团缩聚形成硅氧烷键-Si-O-Si-。

[0034] 在另选的实施方案中,聚氨酯分散体可制备为不含甲硅烷基末端基团,因此在喷涂到基材上之后不形成共价交联的网络。尽管如此,这些涂层能够表现出优异的特性,对于由分子量足够高的聚合物制得的分散体而言尤其如此。

[0035] 在一个优选的实施方案中,聚氨酯的组分被选择为使得聚氨酯具有极少的环氧乙烷单元或不含环氧乙烷单元。聚氨酯可(例如)包含小于1重量%或小于0.5重量%的环氧乙烷部分。

[0036] 聚氨酯气溶胶组合物通常具有基于所涂覆的聚氨酯的总重量(除推进剂之外)计约5重量%至约50重量%的固含量。继而,固含量可基于分散体中的含水量进行调整。为获得期望的固含量,水能够以基于除推进剂之外的组合物的总重量计至少50重量%、至少60重量%、至少65重量%、至少67重量%、至少70重量%或至少73重量%的量存在。水能够以基于除推进剂之外的组合物的总重量计至多95重量%、至多90重量%、至多87重量%、至多85重量%或至多82重量%的量存在。

[0037] 虽然聚氨酯组合物通常由双官能组分(例如,二醇、二异氰酸酯、肼、二酰肼和二胺)形成,但是官能度大于二的多官能组分可任选地以有限的量掺入到聚氨酯分散体中。在使用时,此类多官能组分提供支化位置。氨基甲酸酯支化系数(“UBC”)可表示由多官能多异氰酸酯、硅烷封端的氨基甲酸酯分散体的氨基甲酸酯部分中的多元醇和增链剂提供的支化位置的总量。该系数排除硅氧烷键,例如-Si-O-Si-和-Si-OH,但是包括硅烷的其它活性氢基团,例如胺和硫醇。计算假设未反应的异氰酸酯与水发生反应。使用该测量,UBC通常在约1.7至约2.25的范围内,优选地在约1.85至约2.01的范围内。在一些实施方案中,UBC为2,意味着所有此类组分都是双官能的(例如,二异氰酸酯和二醇)。UBC的其它方面描述于美国专利No.6,046,295(Frisch等人)中。

[0038] 多元醇组分包含具有两个异氰酸酯反应性官能团的化合物(二醇及其衍生物),并且任选地还包含具有多于两个异氰酸酯反应性基团的化合物(例如,三醇、四醇及其衍生物),每个异氰酸酯反应性基团具有至少一个活性氢。

[0039] 异氰酸酯反应性组分诸如可以与二异氰酸酯反应制得预聚物的多元醇(例如,二醇)、硫醇和胺可分为两组,即高分子量化合物和低分子量化合物。高分子量化合物可具有至少400g/mol、至少500g/mol、至少600g/mol、至少700g/mol、至少800g/mol或至少1000g/mol的平均分子量。在一些实施方案中,高分子量化合物具有至多9,000g/mol;至多8,000g/mol;至多7,000g/mol;至多6,000g/mol或至多5,000g/mol的平均分子量。低分子量化合物(增链剂)可具有至多400g/mol、至多350g/mol、至多300g/mol或至多250g/mol的平均分子量。任选地,前述平均分子量为重均分子量(M_w)。

[0040] 高分子量化合物的示例为聚酯多元醇、聚醚多元醇、多羟基聚碳酸酯、多羟基聚缩醛、多羟基聚丙烯酸酯、多羟基聚酰胺酯和多羟基聚硫醚。可优选聚酯多元醇,尤其是聚醚多元醇。

[0041] 合适的聚酯多元醇包括多元醇(优选其中可加入三元醇的二元醇)与多元羧酸(优选二元羧酸)的反应产物。替代这些多元羧酸,可使用低级醇对应的羧酸酐或多元羧酸酯或它们的混合物来制备聚酯。多元羧酸可以为脂族、脂环族、芳族和/或杂环类,并且可以被例如卤素原子取代和/或包含烯键式不饱和基团。下列化合物作为示例被提及:琥珀酸;己二酸;辛二酸;壬二酸;癸二酸;邻苯二甲酸;间苯二甲酸;偏苯三酸;邻苯二甲酸酐;四氢邻苯二甲酸酐;六氢邻苯二甲酸酐;四氯邻苯二甲酸酐;内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐;戊二酸酐;马来酸;马来酸酐;富马酸;二聚和三聚脂肪酸,例如油酸,其可以与单体脂肪酸混合;对苯二甲酸二甲酯和对苯二甲酸双乙二醇酯。也可使用内酯的聚酯。例示性脂肪酸二聚体二醇以商品名PRIPOL 2033购自英国斯内斯的禾大国际公司(Croda International (Snaith, UK))。基于脂肪酸二聚体的聚酯多元醇以商品名“PRIPLAST 1838”购自相同来源。

[0042] 在一些实施方案中,聚氨酯由脂族聚酯二醇制得。任选地,脂族聚酯二醇可主要或唯一地为高分子量聚氨酯二醇。

[0043] 可用于制备聚酯多元醇并且还可用作低分子量多元醇增链剂的合适的多元醇包括例如乙二醇;二甘醇;(1,2或1,3)丙二醇;(1,4或1,3)丁二醇;(1,6)己二醇;(1,8)辛二醇;新戊二醇;(1,4)环己烷二甲醇;双(2-羟乙基)对苯二酚(HQEE);2-甲基-1,3-丙二醇;2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇;三甘醇;四甘醇;聚乙二醇;聚丙二醇;二丙二醇;二丁二醇;聚丁二醇、甘油和三羟甲基丙烷。可利用各种低分子量多元醇增链剂的混合物。

[0044] 在一些实施方案中,聚氨酯包含脂环族增链剂部分,尤其是环己烷部分。在其它实施方案中,聚氨酯包含脂族C₃-C₆亚烷基二醇增链剂,例如丁二醇。如果使用,则基于聚氨酯的总重量计,多元醇增链剂的浓度通常为至少0.1重量%、至少0.2重量%或至少0.3重量%,并且可为至多5重量%、至多6重量%、至多7重量%、至多8重量%、至多9重量%或至多10重量%。

[0045] 包含羟基基团的聚碳酸酯包括由二醇例如丙二醇-(1,3)、丁二醇-(1,4)和/或己二醇-(1,6)、二甘醇、三甘醇或四甘醇与光气、碳酸二芳酯例如碳酸二苯酯或与环状碳酸酯例如碳酸亚乙酯或丙二醇碳酸酯反应而获得的产物。另外合适的为上述聚酯或聚内酯与光气、碳酸二芳酯或环状碳酸酯反应而获得的聚酯碳酸酯。

[0046] 在一些实施方案中,聚氨酯由聚碳酸酯二醇制得。任选地,聚碳酸酯二醇主要或唯一地为高分子量聚氨酯二醇。

[0047] 合适的聚醚多元醇可通过包含反应性氢原子的起始化合物与环氧烷烃例如环氧丙烷、环氧丁烷、氧化苯乙烯、四氢呋喃、环氧氯丙烷或这些环氧烷烃的混合物反应而获得。合适的包含反应性氢原子的起始化合物包括示出用于制备聚酯多元醇的多元醇,另外包括水、甲醇、乙醇、1,2,6-己三醇、1,2,4-丁三醇、三羟甲基乙烷、季戊四醇、甘露醇、山梨糖醇、甲基葡萄糖苷、蔗糖、苯酚、异壬基苯酚、间苯二酚、对苯二酚、1,1,1-或1,1,2-三(羟苯基)乙烷。

[0048] 在一些实施方案中,聚氨酯由环氧丙烷和/或环氧丁烷聚醚二醇制得。环氧丙烷和/或环氧丁烷聚醚二醇可主要或唯一地为高分子量聚氨酯二醇。

[0049] 在一些实施方案中,高分子量二醇或二醇类以基于水解前聚氨酯的总重量计至少30重量%、至少35重量%、至少40重量%、至少45重量%或至少50重量%的量存在。在一些实施方案中,高分子量二醇通常以基于水解前聚氨酯的总重量计不超过80重量%、不超过75重量%、不超过70重量%或不超过65重量%的量来使用。在示例性实施方案中,聚氨酯包含衍生自高分子量二醇部分的氨基甲酸酯部分。高分子量二醇部分在水解聚氨酯中的含量与刚才所述的组成范围大致相同。

[0050] 除上述双官能组分之外,可利用少量在聚氨酯化学中众所周知的三官能或更高官能组分例如三羟甲基丙烷以获得轻度支化(如前文所述)。虽然低浓度单官能封端异氰酸酯反应性组分例如单醇或单胺能够以很小的浓度使用,但是通常优选的是,除单官能烷氧基硅烷化合物以外,使用极少或不使用其它单官能组分。聚氨酯通常包含0或者至多1重量%或至多0.5重量%的除烷氧基硅烷化合物以外的单官能封端异氰酸酯反应性组分。

[0051] 多异氰酸酯组分包含具有两个异氰酸酯基团的化合物(二异氰酸酯和/或它们的加合物)。多异氰酸酯组分可任选地包含具有多于两个异氰酸酯基团的化合物(例如,三异氰酸酯和/或它们的加合物)以引入支化,如前文所述。本文所定义的多异氰酸酯化合物的加合物是指多异氰酸酯化合物和多异氰酸酯预聚物的异氰酸酯官能衍生物。加合物的示例包括但不限于选自脲、缩二脲、脲基甲酸酯、异氰酸酯化合物的二聚物和三聚物、脲酮亚胺二酮(uretonimine dione)以及它们的混合物的那些。任何合适的有机多异氰酸酯,如脂族、脂环族、芳脂族或芳族多异氰酸酯,可以单独使用或者以两种或更多种有机多异氰酸酯的混合物使用。

[0052] 芳族多异氰酸酯对于多元醇及其它多(活性氢)化合物的反应性可高于与脂族多异氰酸酯的反应性。合适的芳族多异氰酸酯包括但不限于选自2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯的二聚体(以商品名DESMODUR TT购自德国勒沃库森的拜耳公司(Bayer AG, Leverkusen, Germany))、二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、1,3-苯二异氰酸酯以及它们的混合物的那些。

[0053] 有利地,脂族异氰酸酯可提供比芳族化合物更好的光稳定性。可用的脂环族多异氰酸酯的示例包括但不限于选自二环己基甲烷二异氰酸酯(H₁₂MDI,以商品名DESMODUR W购自拜耳公司(Bayer AG))、异佛乐酮二异氰酸酯(IPDI)、1,4-环己烷二异氰酸酯(CHDI)、1,4-环己烷双(亚甲基异氰酸酯)(BDI)、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷(H₆XDI)以及它们的混合物的那些。可用的直链或支链脂族多异氰酸酯的示例包括但不限于选自六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HDI)、1,12-十二烷二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)、2,4,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯、2-甲基-1,5-五亚甲基二异氰酸酯、二聚体二异氰酸酯、六甲基二异氰酸酯的脲以及它们的混合物的那些。

[0054] 在一些实施方案中,二异氰酸酯组分包含环状脂族部分例如二环己基甲烷部分,如可衍生自H₁₂MDI及其衍生物的那些。其它环状脂族部分包括烷基环己基,如可衍生自IPDI的那些。可存在脂环族部分的混合物。

[0055] 在一些实施方案中,环状脂族二异氰酸酯通常以基于水解前聚氨酯的总重量计至少15重量%、至少20重量%、至少25重量%并且通常至多50重量%、至多45重量%、至多40重量%或至多35重量%的量来使用。因此,聚氨酯包含衍生自环状脂族二异氰酸酯的氨基甲酸酯部分。环状脂族(例如,二异氰酸酯)部分在水解聚氨酯中的含量与刚才所述的组成

范围大致相同。

[0056] 聚氨酯预聚物的特征可在于异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物。在后续反应中利用异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物的异氰酸酯基团。

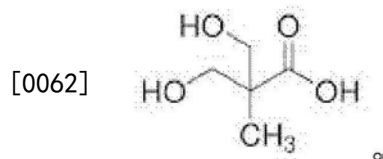
[0057] 聚氨酯预聚物优选地由过量的异氰酸酯进行制备,即在反应混合物中,对于由异氰酸酯反应性组分(例如,多元醇组分)、阴离子水增溶性化合物、烷氧基硅烷化合物、和预聚物中的其它异氰酸酯反应性化合物贡献的每个活性氢基团而言,包含多于一个异氰酸酯基团。“活性氢”为符合Zerewitinoff测定的氢原子(在纯的正丁醚中与甲基碘化镁溶液反应产生甲烷的化合物)的那些亲核氢原子。具有至少一个活性氢的异氰酸酯反应性基团包括羟基基团(-OH)、硫醇基团(-SH)和胺(-NH₂和-NHR),其中R选自以下基团:苯基、包含约1至约12个碳原子的直链或支链脂族基团、以及脂环族基团。

[0058] 合适的聚氨酯预聚物具有的异氰酸酯当量与活性氢当量之比优选地在大于1:1(例如,1.05:1)至4:1的范围内。在一些实施方案中,该比率为至多3:1或至多2:1。该比率在多元醇组分与异氰酸酯组分反应后最高,并在后续加入异氰酸酯反应性组分后下降。

[0059] 异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物与阴离子水增溶性化合物发生反应。水增溶性化合物包含至少一个阴离子水增溶性基团和至少一个异氰酸酯反应性官能团。在一些实施方案中,每种化合物具有两个异氰酸酯反应性基团,这两个异氰酸酯反应性基团通过有机基团彼此连接并连接至阴离子水增溶性基团。合适的阴离子水增溶性基团包括羧基、硫酸根、磺酸根、磷酸根等,与对应的中和(例如,成盐)化合物混合时在水中发生离子化。

[0060] 合适的阴离子水增溶性化合物由化学式(HB)₂R¹A表示,其中A是阴离子水增溶性部分;B是O、S、NH或NR,其中R是含有1至4个碳原子的烷基基团;并且R¹表示具有至少3的化合价的三价有机连接基团,通常含有2至25个碳原子。示例性阴离子水增溶性化合物可见于美国专利No.7,091,280(Rische等人)中。

[0061] 任选地,A是诸如-OSO₃M、-CO₂M、-OP(OM)₂等阴离子基团,其中M为H或一当量的一价或二价可溶性阳离子,例如钠、钾或钙离子。示例性阴离子水增溶性化合物包括二羟基羧酸、二羟基磺酸、二羟基磷酸以及它们的盐,例如二羟甲基丙酸,如下文所描绘:



[0063] 阴离子水增溶性基团的量优选地足以使聚氨酯聚合物在水中乳化。在一些实施方案中,异氰酸酯基团与阴离子水增溶性基团的重量比为至少3:1、至少4:1、至少5:1或至少6:1,并且通常为至多15:1或至多10:1。在一些实施方案中,阴离子水增溶性化合物以基于水解前聚氨酯的总重量计至少1重量%、至少1.5重量%、至少2重量%、或至少2.5重量%,以及典型地至多5重量%的量存在。因此,聚氨酯包含衍生自一种或多种阴离子水增溶性化合物的氨基甲酸酯部分。阴离子水增溶性部分在水解聚氨酯中的含量与刚才所述的组成范围大致相同。

[0064] 在一个优选的实施方案中,在异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物与异氰酸酯反应性硅烷化合物反应之前,对阴离子水增溶性化合物的阴离子基团进行中和。足量的碱或中和化合物可用于阴离子稳定化分散体,例如通过与所得聚氨酯上的侧链(如羧酸盐)水溶性基团

形成盐来实现。可用的成盐化合物的示例包括但不限于氨；烷基胺，例如三甲胺、三乙胺、三丙胺、三异丙胺、三丁胺、三乙醇胺和二乙醇胺；以及它们的任意混合物。

[0065] 在优选的实施方案中，异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物的异氰酸酯基团的至少一部分与异氰酸酯反应性硅烷化合物发生反应。硅烷化合物包含硅原子上的一个、两个或三个可水解基团以及一个包含异氰酸酯反应性基团的有机基团。烷氧基基团是最典型的可水解基团。

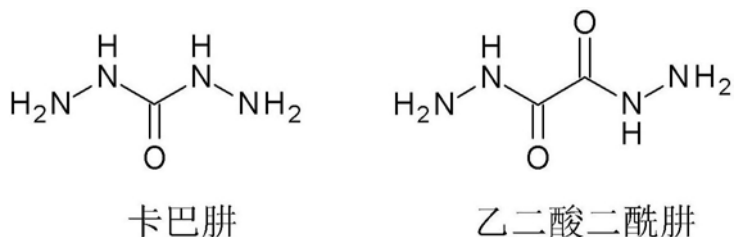
[0066] 在一些实施方案中，烷氧基硅烷化合物具有下式 $(R^2O)_3SiR^3-Z$ ，其中 R^2 独立地为氢或 C_1-C_4 烷基（例如，甲氧基或乙氧基基团）； R^3 为选自亚烷基、亚烷基芳基（例如，烷基苯基基团）和氧化烯基的二价基团；并且 Z 选自包括 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NHR^4$ 和 $-NH_2$ 的基团，其中 R^4 为芳族或脂族环状基团。当 R^3 为亚烷基或氧化烯基时，该基团可以为直链、支链或环状的。亚烷基或氧化烯基团通常含有 1 至 12 个碳原子，并且在一些实施方案中含有 2 至 3 个碳原子。

[0067] 合适的氨基亚烷基烷氧基硅烷的示例包括 2-氨基乙基-二甲基甲氧基硅烷；6-氨基己基-三丁氧基硅烷；3-氨基丙基-三甲氧基硅烷；3-氨基丙基-三乙氧基硅烷；3-氨基丙基-甲基二乙氧基硅烷；5-氨基戊基-三甲氧基硅烷；5-氨基戊基-三乙氧基硅烷和 3-氨基丙基-三异丙氧基硅烷。其它异氰酸酯反应性烷氧基硅烷的示例包括羟基甲基-三乙氧基硅烷和 3-巯基丙基三乙氧基硅烷。

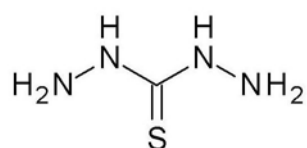
[0068] 在一些实施方案中，烷氧基硅烷化合物以基于水解前聚氨酯的总重量计至少 0.1 重量%、至少 0.2 重量%、至少 0.3 重量%、至少 0.4 重量%或至少 0.5 重量%的量来使用，并且在一些实施方案中，以至多 7 重量%、至多 8 重量%、至多 9 重量%或至多 10 重量%的量来使用。因此，聚氨酯包含来源于一种或多种烷氧基硅烷化合物的氨基甲酸酯部分。烷氧基硅烷部分在水解前聚氨酯中的含量与刚才所述的组成范围相同，并且在水解后由于烷氧基基团转化为 $-OH$ 而略有下降。硅原子浓度通常可在聚氨酯的 0.015 重量%至 1.5 重量%的范围内。

[0069] 异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物的异氰酸酯基团的一部分可用双官能肼或酰肼化合物进行链扩增。双官能肼化合物包括具有化学式 H_2N-NH_2 的无水肼以及通常为 50-60% 肼的肼水合物。

[0070] 二酰肼包括例如碳二酰肼 (CDH)、乙二酸二酰肼和硫代卡巴肼，其描绘如下：

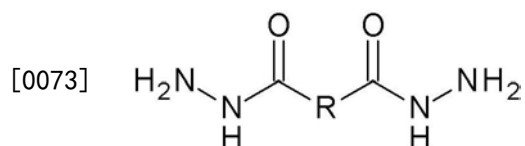


[0071]

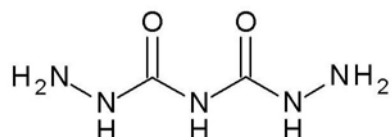


硫代卡巴肼、

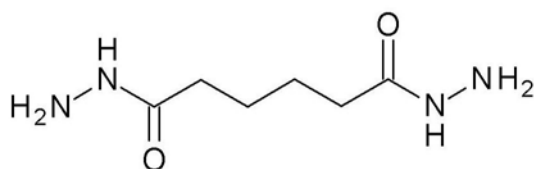
[0072] 以及具有以下化学式的二酰肼：



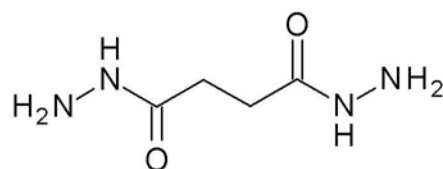
[0074] 其中R为共价键(例如就乙二酸二酰肼而言)、杂原子诸如氮(例如就亚氨二羧酸二酰肼而言)或多价(例如二价)有机基团,诸如(如C₁-C₁₈)亚烷基,任选地包含邻近杂原子诸如氧或氮;通常具有不大于500g/mol、400g/mol或300g/mol的重均分子量的亚芳基(例如,苯基)。一些例示性二酰肼描绘如下:



亚氨二羧酸二酰肼

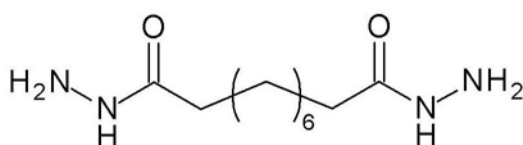


己二酸二酰肼(ADH)

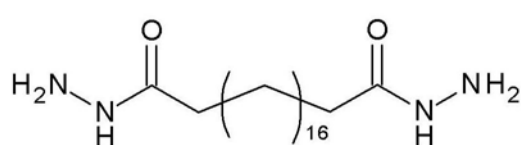


琥珀酸二酰肼(SDH)

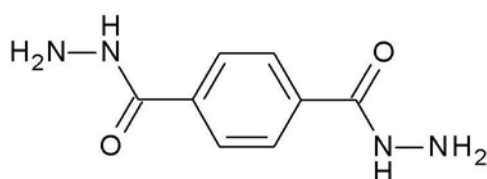
[0075]



癸二酸二酰肼

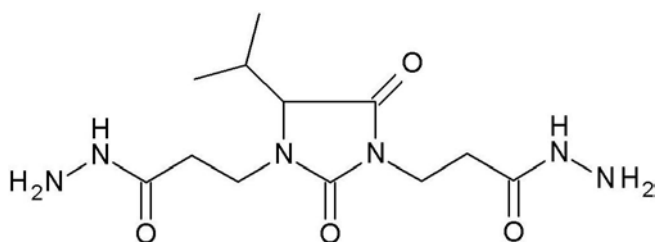


二十烷二酸二酰肼



间苯二甲酸二酰肼(IDH)

[0076]



缬氨酸二酰肼

[0077] 在一些实施方案中,肼和/或二酰肼化合物以基于水解前聚氨酯的总重量计至少

0.1重量%、至少0.2重量%、至少0.3重量%、至少0.4重量%或至少0.5重量%的量存在,并且在一些实施方案中,以至多5重量%、至多6重量%、至多7重量%、至多8重量%、至多9重量%或至多10重量%的量存在。因此,在这些实施方案中,聚氨酯包括衍生自胍和/或二酰胍化合物的脲部分。胍和/或二酰胍部分在水解聚氨酯中的含量与刚才所述的组成范围大致相同。

[0078] 在一些实施方案中,使用多官能(例如,双官能)胺增链剂对异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物进行扩增。可用的二胺增链剂的示例包括但不限于选自下列化合物的那些:4,4'-亚甲基双邻氯苯胺、2,5-二乙基-2,4-甲苯二胺、4,4'-亚甲基双(3-氯-2,6-二乙基苯胺)、丙二醇双(4,4'-氨基苯甲酸酯)、3,5-二(硫代甲基)-2,4-甲苯二胺、亚甲基双(4,4'-苯胺)、乙基-1,2-二(2-氨基苯硫酚)、4-氯-3,5-二氨基异丁基苯甲酸酯、1,2-乙二胺、1,4-丁二胺、1,6-己二胺、N,N'-二烷基(亚甲基二苯胺)、N,N'-二烷基(1,4-苯二胺)以及它们的混合物。

[0079] 在一些实施方案中,多官能胺尤其是二胺增链剂以基于水解前聚氨酯的总重量计至少0.1重量%、至少0.2重量%、至少0.3重量%、至少0.4重量%或至少0.5重量%的量存在,并且在一些实施方案中,以至多5重量%、至多6重量%、至多7重量%、至多8重量%、至多9重量%或至多10重量%的量存在。在一些实施方案中,多官能胺(例如,二胺)以至少1.0重量%、至少1.5重量%或至少2重量%的量来使用。因此,聚氨酯包含衍生自多官能胺(例如,二胺)的脲部分。多官能胺(例如,二胺)部分在水解聚氨酯中的含量与刚才所述的组成范围大致相同。

[0080] 聚氨酯预聚物组合物通常根据本领域中已知的方法使用催化剂来制备。催化剂的量基于异氰酸酯封端的预聚物的重量计可达到至多约0.5重量份。在一些实施方案中,催化剂的量在约0.005重量份至约0.05重量份的范围内。可用的催化剂的示例包括但不限于选自下列化合物的那些:锡II和IV盐例如辛酸亚锡和二月桂酸二丁基锡,以及二乙酸二丁基锡;叔胺化合物例如三乙胺和双(二甲基氨基乙基)醚,吗啉化合物例如 β,β -二吗啉二乙醚,羧酸铋,羧酸锌铋,氯化铁(III),辛酸钾,以及醋酸钾。

[0081] 可利用溶剂控制异氰酸酯封端的预聚物的粘度。为此目的而加入的可用溶剂(其通常为挥发性有机化合物)的示例包括但不限于酮(例如,甲基乙基酮、丙酮)、叔醇、醚、酯、酰胺、烃类、氯代烃、氯碳化合物以及它们的混合物。此类溶剂通常在反应结束时通过真空加热去除。在实验室条件下,可使用Haake旋转蒸发器或其它类似设备除去溶剂。

[0082] 溶剂还可用于促进分散体的甲硅烷基封端的聚氨酯颗粒聚结已形成连续膜。可用于分散体中的此类聚结溶剂的示例包括但不限于选自下列溶剂的那些:n-甲基吡咯烷酮(NMP)、醋酸正丁酯、二甲基甲酰胺、甲苯、甲氧基丙醇乙酸酯(醋酸PM)、二甲亚砜(DMSO)、酮、醇、二甲基乙酰胺以及它们的混合物。

[0083] 异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物在连续步骤工艺中进行制备。向配备搅拌器、加热器和干燥气体吹扫(例如,氮气或氩气)的反应器中加入(例如,高分子量)多元醇和多异氰酸酯组分,并向反应器中加入任选的催化剂和任选的溶剂(例如,无水甲基乙基酮,具有0.05%或更少的H₂O含量)。将反应器加热至反应温度(通常高于75℃并且最高至约100℃),并使反应持续一定的时间段。该时间段为15分钟至8小时,优选为30分钟至4小时。然后,在异氰酸酯反应性阴离子水增溶性组分(例如,二羟甲基丙酸)中加入任选的溶剂,并使反应

持续一定的时间段。该时间段为15分钟至8小时,优选为1小时至6小时,在100℃下保持反应放热,以最大程度减少不需要的副反应。任选地,此时可加入(例如,多元醇)增链剂组分的全部或一部分以及任选的溶剂,并使反应持续一定的时间段。该时间段为15分钟至8小时,优选为1小时至4小时。预聚物的粘度通常足够低(约70,000cps或更低)以便于分散步骤的实施。

[0084] 下一步,将异氰酸酯封端的预聚物与中和化合物(例如,三乙胺)混合,然后使预聚物的异氰酸酯基团的一部分与异氰酸酯反应性烷氧基硅烷化合物发生反应。预聚物的至少一部分可通过双官能肼或酰肼化合物扩增以形成聚合物。预聚物与肼或酰肼化合物的反应可发生在预聚物分散于水中之前或之后。任选地,可加入增链剂例如亚烷基二胺以与剩余异氰酸酯基团的一部分反应。在一个实施方案中,肼/酰肼化合物在预聚物分散于水中之前反应,并且任选的第二种亚烷基二胺在形成分散体后加入。

[0085] 在水解后,烷氧基硅烷基团转化为Si-OH基团,该基团可通过缩合反应固化以形成具有式-Si-O-Si-的硅氧烷键。因此,聚氨酯聚合物组分表示共价交联网络的基础。已发现,这些交联材料可显示出增强的防潮性,表现为聚氨酯膜在固化后不久暴露于潮湿或湿环境下的改善的光学透明度。

[0086] 溶剂

[0087] 在示例性实施方案中,将前述聚合物分散于水中以获得含水组合物,该含水组合物具有合适的粘度,该粘度使得能够适当地喷涂到基材上并形成膜。

[0088] 在一种方法中,在搅拌下,将纯的或溶液中的聚合物或预聚物以递增方式加入含水分散介质的大部分或相当大部分中。另选地,可在搅拌下以递增方式将含水分散介质加入预聚物中。后一种方法是次优选的,因为通常在初始加入分散介质时,会形成高粘度的油脂状物质,此类物质可能难以与增链剂混合。不存在高效搅拌时,大粒度团聚物使得形成不稳定的乳液体系的可能性增加。通过将预聚物加入水中,可避免这一较高的初始粘度。

[0089] 如美国专利No.4,147,679 (Scriven等人)和4,066,591 (Scriven等人)所述,可将另外的溶剂加入到含异氰酸酯的预聚物中或甚至在加入预聚物之前或之后加入到聚合物中,其中溶剂被加入到含水介质中。在提及含水分散介质时,其旨在包括水以及具有溶剂以及可能地中和剂的水。如果将水加入到预聚物中,则本领域的技术人员已知用于制备聚氨酯含水分散体的任何方法均可用于减小大粒度团聚物的形成增多的可能性。

[0090] 任选的添加剂

[0091] 各种聚氨酯分散添加剂在本领域中是已知的。在一些实施方案中,将这些添加剂中的一种或多种加入本发明所公开的聚氨酯气溶胶组合物中。

[0092] 聚氨酯气溶胶组合物任选地包含至少一种流变改性剂,例如增稠剂。增稠剂为增大液体、溶液或混合物的粘度的添加剂,其基本上不改变其其它特性。为提供均匀的喷涂,合适的增稠剂应在推进剂挥发后快速提升涂料组合物的粘度,并使涂层附着到垂直表面保持不动。有利的增稠剂包括基于氨基甲酸酯嵌段共聚物的那些。尤其优选的增稠剂包括基于疏水改性的环氧乙烷基氨基甲酸酯嵌段共聚物的那些,例如以商品名ACRYSOL购自美国密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical Company (Midland,MI))的那些。

[0093] 优选地,存在的流变改性剂的量足以使聚氨酯分散体在喷涂到基材上时具有可接受的竖直粘附性。在一些实施方案中,流变改性剂以基于组合物的总重量计至少0.1重

量%、至少0.375重量%、至少0.5重量%、至少0.75重量%、至少1重量%、至少1.1重量%或至少1.2重量%的量存在。在一些实施方案中,流变改性剂以基于组合物的总重量计至多5重量%、至多4.5重量%、至多4重量%、至多3.5重量%、至多3重量%或至多2.25重量%的量存在。在优选的方法中,在分散上面合成的异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物之前,将流变改性剂加入水中。

[0094] 任选地,聚氨酯气溶胶组合物包含至少一种消泡剂。消泡剂为在分散体被喷涂到基材上之前或之后阻止形成泡沫的化学添加剂。这些添加剂在气溶胶基涂层中尤其有利,因为泡沫的存在可能产生表面缺陷和/或影响喷涂性能。特别有用的消泡剂包括改性的多元醇,例如以商品名DAPRO购自美国新泽西州东温莎的海名斯特殊化学品公司(Elementis Specialties, Inc. (East Windsor, NJ))的那些。

[0095] 理想情况下,消泡剂的量应足以消除或最大程度减小涂覆的聚氨酯膜的泡沫相关缺陷。在一些实施方案中,消泡剂以基于组合物的总重量计至少0.01重量%、至少0.05重量%、至少0.075重量%、至少0.1重量%、至少0.12重量%或至少0.15重量%的量存在。在一些实施方案中,消泡剂以基于组合物的总重量计至多1.2重量%、至多1重量%、至多0.8重量%、至多0.75重量%、至多0.65重量%或至多0.6重量%的量存在。

[0096] 可包含许多其它添加剂。这些添加剂包括但不限于例如交联剂、增塑剂、触变剂、生物杀灭剂、粘合增进剂(例如,硅烷粘合促进剂)、缓蚀剂、聚结剂、抗缩孔剂、助滑剂、填料、流动助剂、颜料、着色剂、光稳定剂(例如受阻胺光稳定剂和紫外线吸收剂)、抗氧化剂和防污剂。例如,聚氨酯气溶胶组合物可包含诸如颜料或着色剂等试剂,以在施涂于玻璃表面上时提供着色。在一个示例性实施方案中,聚氨酯气溶胶组合物包含光敏着色剂,例如国际专利申请WO 2013/003404(Endle等人)所述。

[0097] 推进剂

[0098] 气溶胶组合物的推进剂用于从容器中分配聚合物、水及任何添加剂。通常,推进剂包括液化气体、压缩气体或两者。

[0099] 聚氨酯气溶胶组合物可包括本领域中技术人员已知用作推进剂的任意数量的液化气体。此类液化气体包括例如二甲醚、C1-C4烷烃(例如丙烷、丁烷、异丁烷、环丁烷及其混合物)、制冷剂、氢氯氟烃、氢氟烃以及它们的混合物。压缩气体包括例如二氧化碳、氮气、一氧化二氮、压缩空气以及它们的混合物。虽然对推进剂的选择没有特定限制,但是优选的水性聚氨酯气溶胶组合物包括二甲醚,发现其能够产生具有出人意料的高光学透明度的膜。

[0100] 在一些实施方案中,推进剂以基于组合物的总重量计至少10重量%、至少11重量%、至少12重量%、至少13重量%、至少14重量%、至少15重量%、至少16重量%、至少17重量%、至少18重量%、至少19重量%或至少20重量%的量存在。在一些实施方案中,推进剂以基于组合物的总重量计最多40重量%、最多35重量%、最多34重量%、最多33重量%、最多32重量%、最多31重量%、最多30重量%、最多29重量%、最多28重量%、最多27重量%、最多26重量%、最多25重量%、最多24重量%、最多23重量%、最多22重量%、最多21重量%或最多20重量%的量存在。

[0101] 装置与应用

[0102] 本发明所提供的聚氨酯气溶胶组合物和推进剂可充装到气密密封容器中,该气密密封容器是本领域中技术人员已知的气溶胶装置的一部分。此类气溶胶装置通常包括气密

密封容器以及合适的阀和致动器,该阀和致动器使用户能够以受控的方式分配容器的内容物。示例性致动器可由例如以下公司提供:美国伊利诺伊州芝加哥的阿普达集团公司(Aptar Group Inc (Chicago, IL)、英国贝德福德郡的林达尔阀门公司(Lindal Valve Co. (Bedfordshire, England))、美国伊利诺伊州艾迪生的纽曼格林公司(Newman-Green Inc. (Addison, IL))、美国纽约州扬克斯的精密阀门公司(Precision Valve Co. (Yonkers, NY))和美国新罕布什尔州曼彻斯特的莎米特包装系统公司(Summit Packaging Systems, Inc. (Manchester, NH))。

[0103] 在使用气溶胶装置时,用户可将致动器的孔指向待涂覆的基材,并压下致动器以释放出容器内的一部分加压内容物,从而将聚氨酯组合物喷涂到基材上。喷雾可以呈雾状图案、水珠型图案或束流型图案。雾状图案的特征在于聚结以形成平滑、连续并且任选透明的膜的小液滴。水珠型图案的特征在于可以或不可聚结以形成平滑膜的大液滴。束流型图案的特征在于不聚结形成连续膜的窄的连续束流。一般为了形成平滑、连续的膜,优选雾状图案。水珠型和束流型图案可能是其它应用所需的。基材上组合物涂层的构成反映了上述聚氨酯气溶胶组合物减去大部分(如果不是全部的话)推进剂,推进剂一般在到达基材之前即挥发掉。

[0104] 本发明的一个方面涉及可架藏稳定至少一年并且任选地在室温下可交联的气溶胶聚氨酯组合物。一旦密封于容器中,观察到这些组合物自最初容纳组合物的时间算起超过一年的期限内可按设计喷涂和固化或硬化于基材上。相比之下,传统可交联的体系例如基于氮丙啶的那些,被发现在很短的时间内(通常大约几天)即永久性聚合(在气溶胶容器中)。此类组合物描述于例如Coogan, Richard G. (1997). Post-crosslinking of water-borne urethanes. Progress in Organic Coatings, 32, 51-63中。

[0105] 气溶胶组合物的聚氨酯可具有至少10,000g/mol;至少14,000g/mol;至少20,000g/mol;至少30,000g/mol;至少40,000g/mol;至少45,000g/mol;或至少50,000g/mol的重均分子量(M_w)。在示例性实施方案中,聚氨酯具有最多200,000g/mol、最多175,000g/mol、最多150,000g/mol、最多125,000g/mol、最多100,000g/mol或最多75,000g/mol的重均分子量。

[0106] 与前文所述,聚氨酯聚合物包含反应性硅醇(Si-OH)基团,该基团在合适的条件下可彼此反应以形成硅氧烷键-Si-O-Si-。假定甲硅烷基末端基团是多官能的,则可产生高度交联的聚氨酯网络。通过在涂覆基材后除去水以促进硅醇基团的缩聚和系统交联,可有利于该反应的进行。

[0107] 有利地,观察到所涂覆的聚氨酯抵抗热和紫外线劣化。可通过膜的光泽度和/或颜色的变化进行测量。优选地,这些涂层表现出小于1的颜色变化 ΔE 值(如实施例中所述的经3200小时耐候性测试后),并且更优选地小于0.5。在一些实施方案中,变色 ΔE 小于0.25。优选地,这些涂层表现出小于12%的%失光率(如实施例中所述的经3200小时耐候性测试后),并且更优选地小于8%。在一些实施方案中,%失光率小于4%或小于2%。

[0108] 在其它实施方案中,本文所述的聚氨酯聚合物具有抗水性(如实施例中测试方法所测定), ΔE 值小于20并且更优选地小于10印证了这点。在一些实施方案中,抗水性 ΔE 小于8、小于5、小于3或小于2。

[0109] 本发明的分散体可喷涂于各种基材上以形成高光泽度、抗水和抗溶剂、坚韧、耐划

伤、优选热稳定和光稳定的、不泛黄的膜。诸如皮革、织造和非织造幅材、乙烯树脂、玻璃、玻璃纤维、木材、金属、经处理的金属例如涂底漆和涂漆的金属(例如汽车和船舶表面)、聚合物材料和表面等基材可采用本文所公开的聚氨酯涂层进行涂覆。

[0110] 在一些实施方案中,所提供的聚氨酯涂层可用作最外侧或中间涂层。有利地,这些涂层可为光学透明的,以免改变下面层或下面基材的外形美观。例如,这些涂层可施涂到用于制造车身部件和电器柜的金属(包括涂底漆的金属和涂漆金属)、塑料、纤维强化塑料复合基材上的底漆和密封剂层。车身部件包括例如罩子、挡泥板、保险杠、格栅、摇杆面板等;并且电器柜包括例如洗衣机、干衣机、冰箱等。可获益于这些涂层的车辆包括汽车、卡车、自行车、飞机和船舶。

[0111] 这些涂层可用作施涂到通常包括油漆、搪瓷和漆的面层/面漆下的中间涂层,其本身可化学交联以提供耐久、耐刮擦的表面装饰。本发明的组合物还可附着到用于汽车车身维修中的车身填料组合物。

[0112] 所提供的气溶胶组合物还可喷涂到复合材料例如纤维强化塑料上,其中塑料通过添加玻璃、硼、石墨、陶瓷或不同的聚合物纤维来增韧;以及填充塑料,其中通过添加无机粉末(例如碳酸钙、滑石、二氧化钛、炭黑等)、薄片(例如铝或云母)和微球/小珠(例如玻璃或聚合物)来改变塑料特性。本发明的组合物还可涂覆于诸如混凝土、沥青等表面(包括例如道路、庭院和人行道)或带粘合剂背衬的路面标记带。

[0113] 本发明所提供的组合物和方法可通过下列非排他性实施方案列表A-BL来进一步举例说明:

[0114] A.一种聚氨酯气溶胶组合物,包含:通过使(i)具有异氰酸酯反应性官能团的多元醇或硫醇;(ii)经中和的水增溶性化合物;(iii)二异氰酸酯;和(iv)包括肼或酰肼的异氰酸酯反应性增链剂反应而获得的聚合物;水;以及推进剂。

[0115] B.根据实施方案A所述的组合物,其中聚合物具有在10,000g/mol至200,000g/mol范围内的重均分子量。

[0116] C.根据实施方案B所述的组合物,其中聚合物具有在14,000g/mol至75,000g/mol范围内的重均分子量。

[0117] D.一种聚氨酯气溶胶组合物,包含:通过使(i)具有异氰酸酯反应性官能团的多元醇或硫醇;(ii)经中和的水增溶性化合物;和(iii)二异氰酸酯反应而获得的氨基甲酸酯部分;甲硅烷基末端基团;水;以及推进剂。

[0118] E.根据实施方案D所述的组合物,其中甲硅烷基末端基团包括具有下式的烷氧基硅烷:

[0119] $(R^2O)_3SiR^3-Z$

[0120] ,其中 R^2 为氢或 C_1-C_4 烷基, R^3 为二价亚烷基、亚烷基芳基、氧化烯基;并且Z选自-OH、-SH、-NHR⁴和-NH₂,其中 R^4 为芳族或脂族环状基团。

[0121] F.根据实施方案A-E和BE-BG中任一项所述的组合物,其中经中和的水增溶性化合物包括下式的反应产物:

[0122] $(HB)_2R^1A$

[0123] ,其中B为O、S、NH或NR,其中R为含有1至4个碳原子的烷基基团; R^1 为三价有机连接基团;并且A为选自 SO_3M 、 $-OSO_3M$ 、 $-CO_2M$ 和 $-OPO(OM)_2$ 的阴离子基团,并且其中M为水溶性阳离

子。

[0124] G. 根据实施方案A-F和BE-BG中任一项所述的组合物,其中水以基于除推进剂之外的组合物的总重量计50重量%至90重量%范围内的量存在。

[0125] H. 根据实施方案G所述的组合物,其中水以基于除推进剂之外的组合物的总重量计70重量%至85重量%范围内的量存在。

[0126] I. 根据实施方案H所述的组合物,其中水以基于除推进剂之外的组合物的总重量计73重量%至82重量%范围内的量存在。

[0127] J. 根据实施方案A-I和BE-BG中任一项所述的组合物,其中推进剂以基于组合物的总重量计10重量%至40重量%范围内的量存在。

[0128] K. 根据实施方案J所述的组合物,其中推进剂以基于组合物的总重量计12重量%至35重量%范围内的量存在。

[0129] L. 根据实施方案K所述的组合物,其中推进剂以基于组合物的总重量计20重量%至30重量%范围内的量存在。

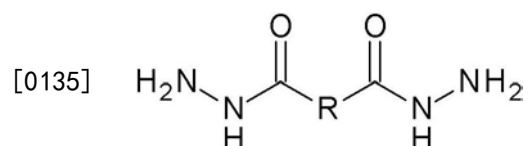
[0130] M. 根据实施方案A-L中任一项所述的组合物,其中推进剂包括二甲醚。

[0131] N. 根据实施方案A-M中任一项所述的组合物,其中组合物的聚氨酯组分具有最多1重量%的环氧乙烷。

[0132] O. 根据实施方案D或E所述的组合物,还包含通过使异氰酸酯封端的预聚物和异氰酸酯反应性增链剂反应而获得的脲部分。

[0133] P. 根据实施方案O或BE所述的组合物,其中异氰酸酯反应性增链剂为肼或酰肼。

[0134] Q. 根据实施方案P所述的组合物,其中酰肼选自碳二酰肼、乙二酸二酰肼、硫代卡巴肼或具有下式的二酰肼:



[0136] ,其中R为共价键、杂原子或二价有机基团。

[0137] R. 根据实施方案A-Q和BE-BG中任一项所述的组合物,还包含流变改性剂。

[0138] S. 根据实施方案R所述的组合物,其中流变改性剂为包括氨基甲酸酯嵌段共聚物的增稠剂。

[0139] T. 根据实施方案S所述的组合物,其中氨基甲酸酯嵌段共聚物为疏水改性的环氧乙烷基氨基甲酸酯嵌段共聚物。

[0140] U. 根据实施方案R-T中任一项所述的组合物,其中流变改性剂以基于组合物的总重量计0.1重量%至5重量%范围内的量存在。

[0141] V. 根据实施方案U所述的组合物,其中流变改性剂以基于组合物的总重量计0.375重量%至3重量%范围内的量存在。

[0142] W. 根据实施方案V所述的组合物,其中流变改性剂以基于组合物的总重量计0.75重量%至2.25重量%范围内的量存在。

[0143] X. 根据实施方案A-W和BE-BG中任一项所述的组合物,还包含消泡剂。

[0144] Y. 根据实施方案X所述的组合物,其中消泡剂包括改性的多元醇。

[0145] Z. 根据实施方案X或Y所述的组合物,其中消泡剂以基于组合物的总重量计0.01重

量%至1.2重量%范围内的量存在。

[0146] AA.根据实施方案Z所述的组合物,其中消泡剂以基于组合物的总重量计0.075重量%至0.75重量%范围内的量存在。

[0147] AB.根据实施方案AA所述的组合物,其中消泡剂以基于组合物的总重量计0.15重量%至0.6重量%范围内的量存在。

[0148] AC.根据实施方案A-AB和BE-BG中任一项所述的组合物,还包含颜料。

[0149] AD.一种气溶胶装置,包括:气密密封容器,其中根据实施方案A-AC和实施方案BE-BG中任一项所述的聚氨酯气溶胶组合物经由阀被包封于气密密封容器中;以及致动器,该致动器用于从容器中分配聚氨酯气溶胶组合物。

[0150] AE.一种制备聚氨酯气溶胶组合物的方法,该方法包括:通过使混合物反应来获得异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,该混合物包含具有两个异氰酸酯反应性基团的多元醇或硫醇、和二异氰酸酯;通过使异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物依次与下列化合物反应而提供增溶的聚氨酯预聚物:(i)酸性水增溶性化合物;(ii)中和所述水增溶性化合物的碱;和(iii)甲硅烷基末端基团;将增溶的聚氨酯预聚物分散于水中;使增溶的聚氨酯预聚物与异氰酸酯反应性增链剂反应以形成聚合物;以及加入推进剂以获得聚氨酯气溶胶组合物。

[0151] AF.根据实施方案AE所述的方法,其中甲硅烷基末端基团包括具有下式的烷氧基硅烷:

[0152] $(R^2O)_3SiR^3-Z$

[0153] ,其中 R^2 为氢或C1-C4烷基, R^3 为二价亚烷基、亚烷基芳基、或氧化烯基;并且Z选自-OH、-SH、-NHR⁴和-NH₂,其中 R^4 为芳族或脂族环状基团。

[0154] AG.一种制备聚氨酯气溶胶组合物的方法,该方法包括:通过使混合物反应来获得异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,该混合物包含具有两个异氰酸酯反应性基团的多元醇或硫醇、和二异氰酸酯;通过使异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物依次与下列化合物反应而提供增溶的聚氨酯预聚物:(i)酸性水增溶性化合物;和(ii)中和所述水增溶性化合物的碱;将增溶的聚氨酯预聚物分散于水中;使增溶的聚氨酯预聚物与包括肼或酰肼的异氰酸酯反应性增链剂反应以获得聚合物;以及加入推进剂以获得聚氨酯气溶胶组合物。

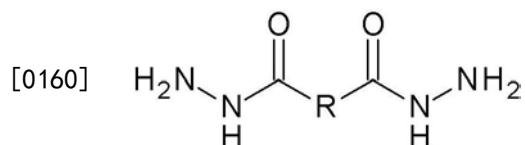
[0155] AH.根据实施方案AG所述的组合物,其中聚合物具有在10,000g/mol至200,000g/mol范围内的重均分子量。

[0156] AI.根据实施方案AH所述的组合物,其中聚合物具有在14,000g/mol至75,000g/mol范围内的重均分子量。

[0157] AJ.根据实施方案AE-AI中任一项所述的方法,其中碱包括烷基胺。

[0158] AK.根据实施方案AE-AJ中任一项所述的方法,其中异氰酸酯反应性增链剂包括肼或酰肼。

[0159] AL.根据实施方案AK所述的方法,其中酰肼选自卡巴肼、乙二酸二酰肼、硫代卡巴肼或具有下式的二酰肼:



[0161] ,其中R为共价键、杂原子或二价有机基团。

- [0162] AM. 根据实施方案AE-AL中任一项所述的方法,其中水增溶性化合物由下式表示:
- [0163] $(HB)_2R^1A$
- [0164] ,其中B为O、S、NH或NR,其中R为含有1至4个碳原子的烷基基团; R^1 为三价有机连接基团;并且A为选自 SO_3M 、 $-OSO_3M$ 、 $-CO_2M$ 和 $-OPO(OM)_2$ 的阴离子基团,并且其中M为水溶性阳离子。
- [0165] AN. 根据实施方案AM所述的方法,其中水溶性阳离子为H。
- [0166] AO. 根据实施方案AE-AN中任一项所述的方法,其中所述水以基于除所述推进剂之外的所述组合物的总重量计50重量%至95重量%范围内的量存在。
- [0167] AP. 根据实施方案AO所述的方法,其中水以基于除推进剂之外的组合物的总重量计70重量%至90重量%范围内的量存在。
- [0168] AQ. 根据实施方案AP所述的方法,其中水以基于除推进剂之外的组合物的总重量计73重量%至85重量%范围内的量存在。
- [0169] AR. 根据实施方案AE-AQ中任一项所述的方法,其中推进剂包括二甲醚。
- [0170] AS. 根据实施方案AE-AR中任一项所述的方法,还包括将流变改性剂与聚合物混合。
- [0171] AT. 根据实施方案AS所述的方法,其中流变改性剂为增稠剂,该增稠剂包括疏水改性的环氧乙烷基氨基甲酸酯嵌段共聚物。
- [0172] AU. 根据实施方案AE-AT中任一项所述的方法,还包括将消泡剂加入聚氨酯分散体中,该消泡剂包括改性的多元醇。
- [0173] AV. 根据实施方案AE-AU中任一项所述的方法,其中溶解的聚氨酯聚合物和任意添加剂被置于容器中,并且还包括:用阀将容器气密封;并将推进剂引入密封容器中。
- [0174] AW. 一种由一体型组合物在基材上提供交联聚氨酯涂层的方法,该方法包括:通过气溶胶致动器用推进剂将水性聚氨酯分散体沉积到基材上,该水性聚氨酯分散体包含:通过使(i)具有异氰酸酯反应性官能团的多元醇或硫醇;(ii)经中和的水增溶性化合物;和(iii)二异氰酸酯反应而获得的氨基甲酸酯部分;甲硅烷基末端基团;以及水;并除去水以使甲硅烷基末端基团缩聚,从而提供交联聚氨酯涂层。
- [0175] AX. 根据实施方案AW所述的方法,其中甲硅烷基末端基团包括具有下式的烷氧基硅烷:
- [0176] $(R^2O)_3SiR^3-Z$
- [0177] ,其中 R^2 为氢或C1-C4烷基, R^3 为二价亚烷基、亚烷基芳基或氧化烯基;并且Z选自-OH、-SH、 $-NHR^4$ 和 $-NH_2$,其中 R^4 为芳族或脂族环状基团。
- [0178] AY. 一种由一体型组合物在基材上提供热塑性聚氨酯涂层的方法,该方法包括:通过气溶胶致动器用推进剂将水性聚氨酯分散体沉积到基材上,该水性聚氨酯分散体包含通过使(i)具有异氰酸酯反应性官能团的多元醇或硫醇;(ii)经中和的水增溶性化合物;(iii)二异氰酸酯;和(iv)包括肼或酰肼的异氰酸酯反应性增链剂反应而获得的聚合物;以及除去水以硬化热塑性聚氨酯涂层。
- [0179] AZ. 根据实施方案AW-AY中任一项所述的方法,其中推进剂包括二甲醚。
- [0180] BA. 根据实施方案AW-AZ中任一项所述的方法,其中聚氨酯涂层是透明的。
- [0181] BB. 根据实施方案AW-BA中任一项所述的方法,其中聚氨酯涂层在经受耐候性测试

时在3200小时内表现出最多12%的失光率值。

[0182] BC.根据实施方案BB所述的方法,其中聚氨酯涂层在经受耐候性测试时在3200小时内表现出最多8%的失光率值。

[0183] BD.根据实施方案BC所述的方法,其中聚氨酯涂层在经受耐候性测试时在3200小时内表现出最多4%的失光率值。

[0184] BE.一种聚氨酯气溶胶组合物,包含:通过使(i)具有异氰酸酯反应性官能团的多元醇或硫醇;(ii)经中和的水增溶性化合物;(iii)二异氰酸酯;和(iv)异氰酸酯反应性增链剂反应而获得的聚合物;水;以及二甲醚推进剂,其中聚合物具有在10,000g/mol至200,000g/mol范围内的重均分子量。

[0185] BF.根据实施方案BE所述的组合物,其中聚合物具有在14,000g/mol至125,000g/mol范围内的重均分子量。

[0186] BG.根据实施方案BF所述的组合物,其中聚合物具有在25,000g/mol至75,000g/mol范围内的重均分子量。

[0187] BH.一种由一体型组合物在基材上提供热塑性聚氨酯涂层的方法,该方法包括:通过气溶胶致动器用二甲醚推进剂将水性聚氨酯分散体沉积到基材上,该水性聚氨酯分散体包含通过使(i)具有异氰酸酯反应性官能团的多元醇或硫醇;(ii)经中和的水增溶性化合物;(iii)二异氰酸酯;和(iv)异氰酸酯反应性增链剂反应而获得的聚合物;以及除去水以硬化热塑性聚氨酯涂层,其中聚合物具有在10,000g/mol至200,000g/mol范围内的重均分子量。

[0188] BI.根据实施方案BH所述的方法,其中聚合物具有在14,000g/mol至125,000g/mol范围内的重均分子量。

[0189] BJ.根据实施方案BI所述的方法,其中聚合物具有在25,000g/mol至75,000g/mol范围内的重均分子量。

[0190] BK.一种制备聚氨酯气溶胶组合物,该方法包括:通过使混合物反应来获得异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物,该混合物包含具有两个异氰酸酯反应性基团的多元醇或硫醇、和二异氰酸酯;通过使异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物依次与下列化合物反应而提供增溶的聚氨酯预聚物:(i)酸性水增溶性化合物;和(ii)中和水增溶性化合物的碱;将增溶的聚氨酯预聚物分散于水中;使增溶的聚氨酯预聚物与异氰酸酯反应性增链剂反应以获得聚合物;以及加入二甲醚推进剂以获得聚氨酯气溶胶组合物,其中聚合物具有在10,000g/mol至200,000g/mol范围内的重均分子量。

[0191] BL.根据实施方案BK所述的方法,其中聚合物具有在25,000g/mol至75,000g/mol范围内的重均分子量。

[0192] 实施例:

[0193] 除非另外指明,否则实施例和说明书的其它部分中使用的所有份数、百分比、比例等均按重量计,并且实施例中使用的的所有试剂均得自或可得自一般化学品供应商,例如美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Company, Saint Louis, Missouri),或者可以按常规的方法进行合成。

[0194] 以下缩写用于描述实施例:

[0195] °C: 摄氏度

- [0196] g/m²: 克/平方米
- [0197] kPa: 千帕
- [0198] mil: 10⁻³英寸
- [0199] mL: 毫升
- [0200] M_w: 重均分子量
- [0201] μm: 微米
- [0202] nm: 纳米
- [0203] psi: 磅/平方英寸
- [0204] UV: 紫外线
- [0205] 重量% 重量百分比
- [0206] W • m⁻²nm⁻¹ 瓦特/平方米/纳米
- [0207] AMEO:3-氨基丙基三乙氧基硅烷,以商品名“DYNASYLAN AMEO”购自德国埃森的赢创工业公司(Evonik Industries AG,Essen,Germany)。
- [0208] CDH:1,3-二氨基脲,以商品名“CARBOHYDRAZIDE,98%”购自西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Company)。
- [0209] CHDM:1,4-环己烷二甲醇,购自美国田纳西州金斯波特的伊士曼化工公司(Eastman Chemical Company,Kingsport,TN)。
- [0210] DBTDA:二乙酸二丁基锡,购自西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Company)。
- [0211] DF-1760:消泡剂,以商品名“DAPRO DF-1760”得自美国新泽西州海茨敦的海名斯特殊化学品公司(Elementis Specialties,Inc.,Hightstown,New Jersey)。
- [0212] DMDW:双(4-异氰酸根环己基)甲烷,以商品名“DESMODUR W”购自德国勒沃库森的拜耳材料科技公司(Bayer Material Science AG,Leverkusen,Germany)。
- [0213] DME:二甲醚,购自美国路易斯安那州什里夫波特的爱乐压公司(Aeropres Corporation,Shreveport,Louisiana)。
- [0214] DMPA:[(2,6-二甲基苯基)氨基](氧代)乙酸,购自日本东京的东京化成工业株式会社(Tokyo Chemical Industry Co.Ltd.,Tokyo,Japan)。
- [0215] EDA:乙二胺,购自美国马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa-Aesar,Ward Hill,Massachusetts)。
- [0216] I-1010:四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯,以商品名“IRGANOX 1010”购自德国路德维希港的巴斯夫公司(BASF SE,Ludwigshafen am Rhein,Germany)。
- [0217] KCG:生物杀灭剂,以商品名“KATHON CG/ICP”购自美国密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical Company,Midland,Michigan)。
- [0218] MEK:甲基乙基酮。
- [0219] PBZ:生物杀灭剂,以商品名“PROXEL BZ PLUS”购自瑞士巴塞尔的龙沙集团股份有限公司(Lonza Group Ltd.,Basel,Switzerland)。
- [0220] PPG-2000:聚醚多元醇,以商品名“ARCOL PPG-2000”购自拜耳材料科技公司(Bayer Material Science AG)。
- [0221] RM-12W:非离子型流变改性剂,以商品名“ACRYSOL RM-12W”购自陶氏化学公司(Dow Chemical Company)。

[0222] RU-13-825:聚氨酯分散体,以商品名“RU 13-825”购自荷兰瓦尔韦克的斯塔尔股份有限公司(Stahl Holdings,b.v.,Waalwijk,Netherlands)。

[0223] T-292:受阻胺光稳定剂,以商品名“TINUVIN 292”购自美国北卡罗来纳州夏洛特的巴斯夫公司(BASF,Charlotte,North Carolina)。

[0224] T-405:紫外线吸收剂,以商品名“TINUVIN 405”购自美国北卡罗来纳州夏洛特的巴斯夫公司(BASF,Charlotte,North Carolina)。

[0225] TEA:三乙胺。

[0226] TG-403:透明的表面控制添加剂,以商品名“TEGO GLIDE 403”购自赢创工业股份公司(Evonik Industries AG)。

[0227] V-220:聚醚多元醇,以商品名“VORANOL 220-056N”购自陶氏化学公司(Dow Chemical Company)。

[0228] XR-5508:碳二亚胺交联剂,以商品名“XR 5508”购自斯塔尔股份有限公司(Stahl Holdings,b.v.)。

[0229] 聚氨酯分散体

[0230] PD-1

[0231] 按如下方式制备的水性聚氨酯分散体。将101.74克V-220和51.84克DMDW加入500mL三颈圆底烧瓶中,该烧瓶配备有机械搅拌器、冷凝器和氩气入口。向烧瓶中加入约0.04克DBTDA,在搅拌和通入氩气的条件下将混合物加热至78℃,并保持一小时。加入6.40克DMPA和41.70克MEK,将该混合物在85℃下保持约3小时,直至DMPA溶解。将7.67克CHDM加入到烧瓶中,再继续搅拌2小时,然后使溶液冷却至约25℃,并用91.5克丙酮进行稀释。在不断搅拌下,加入4.84克TEA、1.67克I-1010、1.67克T-292和3.34克T-405,将该溶液保持30分钟,得到异氰酸酯封端的预聚物。将340克蒸馏水加入1000mL三颈圆底烧瓶中,该烧瓶配备有机械搅拌器、温度计和氩气入口。以650rpm的转速搅拌水,同时在21℃下,使用加料漏斗在约30分钟内将预聚物溶液转移至烧瓶。将搅拌器转速提高至400rpm,并加入2.44克CDH。在约5分钟内,将溶于1.28克蒸馏水中的0.55克EDA的预混合物逐滴加入烧瓶中,然后将分散体加热至50℃并保持一小时。加入0.16克DF-1760,并使用旋转蒸发器在40℃和5.33kPa真空条件下依次除去MEK和丙酮。所得的含水分散体为约35重量%的聚氨酯。

[0232] PD-2

[0233] 按如下方式制备水性硅烷封端的聚氨酯分散体。将368.10克PPG-2000和188.61克DMDW加入2升三颈圆底烧瓶中,该烧瓶配备有机械搅拌器、冷凝器和氩气入口。向烧瓶中加入约0.15克DBTDA,在搅拌和通入氩气的条件下将混合物加热至78℃,并保持30分钟。加入23.18克DMPA和151.35克MEK,将该混合物在85℃下保持约2.5小时,直至DMPA溶解。将25.77克CHDM加入到烧瓶中,再继续搅拌1.5小时,然后使溶液冷却至约25℃,并用339克丙酮进行稀释。在不断搅拌下,加入17.52克TEA、3.02克I-1010和6.05克T-292,并将该溶液保持30分钟。加入6.09克AMEO,再继续搅拌30分钟,得到异氰酸酯封端的预聚物。将1,200克蒸馏水加入3升三颈圆底烧瓶中,该烧瓶配备有机械搅拌器、温度计和氩气入口。以300rpm的转速搅拌水,同时在21℃下,使用加料漏斗在约30分钟内将预聚物溶液转移至烧瓶。在约5分钟内,将溶于50.1克蒸馏水中的8.94克CDH的预混合物逐滴加入烧瓶中,然后在约5分钟内,将溶于11.25克蒸馏水中的2.01克EDA的第二种预混合物也逐滴加入烧瓶中。然后将该分散体加

热至50℃并保持一小时。加入0.60克DF-1760,并使用旋转蒸发器在40℃和5.33kPa真空条件下依次除去MEK和丙酮。所得的含水分散体为约35重量%的硅烷封端的聚氨酯。

[0234] PD-3

[0235] 按如下方式制备水性硅烷封端的聚醚基聚氨酯分散体。将63.62克V-220和32.35克DMDW加入500mL四颈圆底烧瓶中,该烧瓶配备有机械搅拌器、温度计、冷凝器和氮气入口。向烧瓶中加入约0.02克DBTDA,在搅拌和通入氮气的条件下将混合物加热至78℃,并保持一小时。加入4.0克DMPA和20.0克MEK,将该混合物在85℃下保持约3小时,直至DMPA溶解。预聚物的异氰酸酯含量通过标准二丁胺回滴法进行测定。为获得理论异氰酸酯值,将4.78克CHDM加入到烧瓶中,再继续搅拌2小时,然后使溶液冷却至约40℃,并用60克丙酮进行稀释。在不断搅拌下,加入3.02克TEA并使该溶液保持30分钟。然后加入5.53克AMEO,再继续搅拌20分钟,然后加入溶于8.0克去离子水中的1.53克CDH的预混合物。在10分钟后,在剧烈搅拌下缓慢加入190克约5-10℃的蒸馏水,得到含水分散体。在21℃下,缓慢加入溶于5.0克蒸馏水中的0.34克EDA的预混合物,并继续搅拌一小时。使用旋转蒸发器在40℃和5.33kPa真空条件下依次除去MEK和丙酮。所得的水性硅烷封端的聚醚基聚氨酯分散体为约35重量%的聚醚基聚氨酯。

[0236] PD-4

[0237] 按如下方式制备水性硅烷封端的聚醚基聚氨酯分散体。将60.51克V-220和35.48克DMDW加入500mL四颈圆底烧瓶中,该烧瓶配备有机械搅拌器、温度计、冷凝器和氮气入口。向烧瓶中加入约0.02克DBTDA,在搅拌和通入氮气的条件下将混合物加热至78℃,并保持一小时。加入4.0克DMPA和20.0克MEK,将该混合物在85℃下保持约3小时,直至DMPA溶解。预聚物的异氰酸酯含量通过标准二丁胺回滴法进行测定。为获得理论NCO值,将5.23克CHDM加入到烧瓶中,再继续搅拌2小时,然后使溶液冷却至约40℃,并用60克丙酮进行稀释。在不断搅拌下,加入3.02克TEA,使溶液保持30分钟,然后用3.35克AMEO进行部分封端,再继续搅拌20分钟。加入1.0克I-1010和2.0克T-292,然后加入溶于10.0克蒸馏水中的0.78克CDH的预混合物。在5分钟后,在剧烈搅拌下缓慢加入200克约5-10℃的蒸馏水,得到含水分散体。在21℃下,缓慢加入溶于6.0克蒸馏水中的0.79克EDA的预混合物,并继续搅拌一小时。使用旋转蒸发器在40℃和5.33kPa真空条件下依次除去MEK和丙酮。所得的水性硅烷封端的聚醚基聚氨酯分散体为约35重量%的聚醚基聚氨酯。

[0238] PD-5

[0239] 根据PD-3中大体所述的方法制备含水聚醚基聚氨酯分散体,其中在合成过程中省去AEMO。

[0240] 实施例1

[0241] 依次将165.63克去离子水、1.58克DF-1760、14.01克RM-12W和218.0克PD-1加入500mL塑料烧杯中,并使用涡旋混合器在21℃下保持中等剪切5分钟,使加入的混合物分散,该涡旋混合器为购自美国北卡罗来纳州威尔明顿的IKA公司(IKA Works, Inc., Wilmington, North Carolina)的“MV1 MINI VORTEXER”型。将240克该混合物转移至气溶胶罐中,然后加入玻璃混合珠,并用内螺纹阀将罐子卷曲闭合。然后使用购自美国密苏里州莱巴嫩的航空科技实验室设备公司(Aero-Tech Laboratory Equipment Company, LLC, Lebanon, Missouri)的“3SB”型滴定管压力装填器将80克DME加入气溶胶罐中,并使外螺纹

致动器适配至内螺纹阀。

[0242] 实施例2

[0243] 依次将864.3克去离子水、2.02克DF-1760、40.05克RM-12W和1,094.1克PD-2加入一加仑(3.785升)塑料烧杯中,并使用涡旋混合器在21℃下保持中等剪切5分钟,使加入的混合物分散。将383克该混合物转移至气溶胶罐中,然后加入玻璃混合珠,并用内螺纹阀将罐子卷曲闭合。然后使用滴定管压力装填器将128克DME加入气溶胶罐中,并使外螺纹致动器适配至内螺纹阀。

[0244] 实施例3

[0245] 依次将86.43克去离子水、0.22克DF-1760、4.03克RM-12W和109.46克PD-3加入500mL塑料烧杯中,并使用涡旋混合器在21℃下保持中等剪切5分钟,使加入的混合物分散。将120克该混合物转移至气溶胶罐,然后加入玻璃混合珠,并用内螺纹阀将罐子卷曲闭合。然后使用滴定管压力装填器将40克DME加入气溶胶罐,并使外螺纹致动器适配至内螺纹阀。

[0246] 实施例4

[0247] 依次将57.66克去离子水、0.55克DF-1760、5.00克RM-12W和76.74克PD-4加入250mL塑料烧杯中,并使用涡旋混合器在21℃下保持中等剪切5分钟,使加入的混合物分散。将120克该混合物转移至气溶胶罐,然后加入玻璃混合珠,并用内螺纹阀将罐子卷曲闭合。然后使用滴定管压力装填器将40克DME加入气溶胶罐,并使外螺纹致动器适配至内螺纹阀。

[0248] 比较例A

[0249] 依次将286.97克去离子水、3.61克DF-1760、0.62克KCG、21.33克RM-12W和287.60克RU-13-825加入一升塑料烧杯中,并使用涡旋混合器在21℃下保持中等剪切5分钟,使加入的混合物分散。将383克该混合物转移至气溶胶罐,然后加入玻璃混合珠,并用内螺纹阀将罐子卷曲闭合。然后使用滴定管压力装填器将128克DME加入气溶胶罐,并使外螺纹致动器适配至内螺纹阀。

[0250] 比较例B

[0251] 依次将86.43克去离子水、0.22克DF-1760、4.03克RM-12W和109.44克PD-5加入500mL塑料烧杯中,并使用涡旋混合器在21℃下保持中等剪切5分钟,使加入的混合物分散。将120克该混合物转移至气溶胶罐,然后加入玻璃混合珠,并用内螺纹阀将罐子卷曲闭合。然后使用滴定管压力装填器将40克DME加入气溶胶罐,并使外螺纹致动器适配至内螺纹阀。

[0252] 比较例C

[0253] 依次将46.38克去离子水、1.84克DF-1760、10.70克RM-12W、211.16克RU-13-825和30.06克XR-5508加入500mL塑料烧杯中,并使用涡旋混合器在21℃下保持中等剪切5分钟,使加入的混合物分散。将120克该混合物转移至气溶胶罐,然后加入玻璃混合珠,并用内螺纹阀将罐子卷曲闭合。然后使用滴定管压力装填器将40克DME加入气溶胶罐,并使外螺纹致动器适配至内螺纹阀。

[0254] 测试方法

[0255] 测试面板制备

[0256] 通过将气溶胶组合物喷涂到黑色和白色汽车涂漆面板上并在21℃下干燥24小时来制备测试面板。干燥的膜厚为约2mil (50.8μm)。

[0257] 光泽度

[0258] 使用购自从德国格雷茨里德的毕克-加特纳公司 (BYK-Gardner GMBH, Geretsried, Germany) 的“4601HAZE-GLOSS REFLECTOMETER”型以60度角来测量测试面板的光泽度。

[0259] 重均分子量

[0260] 利用尺寸排阻色谱 (SEC) 进行测量, 使用购自美国马萨诸塞州米尔福德的沃特世公司 (Waters Corporation, Milford, Massachusetts) 的“e2695”型泵/自动进样器, 配备 PL-Gel-2 色谱柱, 并以窄分子量聚苯乙烯标准品进行校准。

[0261] 耐候性测试

[0262] 按照 ISO 4892-2 (2013) 对制得的测试面板进行风化, 其全文内容并入本文。按照 ISO 4892-2 (2013) 方法 A 循环 4 进行, 使用窄带辐照度 (340nm) 的偏差, 光谱辐照度为 $0.55 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$ 。另选地, 在测试的干燥循环部分期间, 注意以下偏差: 黑色面板温度为 70°C , 并且腔室温度为 47°C 。在不同的时间间隔处测量经风化的测试面板的光泽度和颜色变化。

[0263] 抗水性-目视法

[0264] 将制得的测试面板浸入 2 英寸去离子水中。记录涂层的颜色或不透明度产生视觉变化的时间。该时间被称作抗水时间。

[0265] 抗水性-色度计法

[0266] 使用 MA6811 分光光度计以 45° 角和 D65/10 光源测量制得的测试面板在 21°C 下于蒸馏水中浸泡 18 小时前后的颜色。然后测定浸泡前后的颜色变化 (ΔE) (抗水性 ΔE)。

[0267] 结果列于下表中。

[0268] 表1

[0269]

气溶胶组合物	抗水时间 (分钟)
实施例2	>1440
比较例A	50
比较例C	40

[0270] 表2

气溶胶组合物	硅烷封端的	重均分子量 (g/mol)	抗水性 (ΔE)	初始值 60 度光泽度
实施例 1	否	61,300	4.1	83.4
实施例 2	是	31,000	1.8	84.9
实施例 3	是	14,900*	3.1	85.6
实施例 4	是	8,800*	5.4	84.9
比较例 A	否	21,200	59.2	75.4
比较例 B	否	35,100	33.3	85.7

[0272] *计算的交联前分子量

[0273] 表3

风化时间	%光泽度变化*		ΔE	
	实施例 2	比较例 A	实施例 2	比较例 A
389 小时	0	-1.7	0.16	0.60
1459 小时	1.2	-4.5	0.10	0.61
3239 小时	-0.6	-13.2	0.21	0.59
4620 小时	-7.1	-29.9	0.10	0.44

[0275] *负值指示失光

[0276] 上述的所有专利和专利申请均由本文明确以引用方式并入。尽管本文已参考具体实施方案描述本发明,但应当理解,这些实施方案仅说明性地表示本发明的原理和应用。对于本领域的技术人员将显而易见的是,在未脱离本发明的实质和范围的情况下,可对本发明的方法和设备作出各种修改和变型。因此,本发明旨在包括在以下权利要求书及其等同形式的范围内的修改和变型。