



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102812062 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201180011756. 0

C08G 18/12(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 02. 25

C08G 18/32(2006. 01)

(30) 优先权数据

C08G 18/34(2006. 01)

102010009896. 5 2010. 03. 02 DE

C08G 18/65(2006. 01)

C08G 18/67(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08G 18/68(2006. 01)

2012. 08. 31

C08G 18/75(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C09D 175/14(2006. 01)

PCT/EP2011/052783 2011. 02. 25

(56) 对比文件

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 1646647 A, 2005. 07. 27,

W02011/107398 DE 2011. 09. 09

US 6207744 B1, 2001. 03. 27,

(73) 专利权人 拜耳知识产权有限责任公司

CN 101173035 A, 2008. 05. 07,

地址 德国蒙海姆

US 5684081 A, 1997. 11. 04,

审查员 陈涛

(72) 发明人 S. 佐默 E. 吕曼 J. 弗罗雷斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

C08G 18/08(2006. 01)

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

水性聚氨酯分散体

(57) 摘要

本发明涉及基于聚氨酯丙烯酸酯(i)的可辐射固化的水性分散体,特征在于所述聚氨酯丙烯酸酯(i)包含以下组分作为结构组分:A)一种或多种具有20—300 mg KOH/g物质的OH值的芳族聚环氧(甲基)丙烯酸酯,C)一种或多种具有15—300 mg KOH/g物质的OH值和大于50 g I₂/100 g物质的碘值的包含不饱和脂肪酸的低聚酯或聚酯,E)一种或多种具有至少一个异氰酸酯反应性基团和另外的至少一个起亲水化作用的基团的化合物,和一种或多种有机多异氰酸酯,它的制备方法,涂料组合物作为清漆和/或粘合剂的应用,以及带有这些清漆和/或粘合剂的物品和基材。

1. 基于聚氨酯丙烯酸酯 (i) 的可辐射固化的水性分散体, 其特征在于, 所述聚氨酯丙烯酸酯 (i) 包含以下组分作为构建组分:

A) 一种或多种芳族聚环氧(甲基)丙烯酸酯, 其具有 20 — 300 mg KOH/g 物质的 OH 值,

C) 蓖麻油和一种或多种具有大于 100 的碘值的油的一种或多种酯交换产物, 所述酯交换产物具有 15 — 300 mg KOH/g 物质的 OH 值和大于 50 g I₂/100 g 物质的碘值,

E) 一种或多种具有至少一个异氰酸酯反应性基团和另外至少一个起亲水化作用的基团的化合物, 和

F) 一种或多种有机多异氰酸酯。

2. 根据权利要求 1 的基于聚氨酯丙烯酸酯 (i) 的可辐射固化的水性分散体, 其特征在于, 其包含组分 B), 所述组分 B) 是不同于 A) 的并且具有至少一个异氰酸酯反应性基团和至少一个可辐射固化的双键。

3. 根据权利要求 1 — 2 的一项的基于聚氨酯丙烯酸酯 (i) 的可辐射固化水性分散体, 其特征在于, 其包含具有一种或多种化合物的组分 D), 所述化合物具有至少一个异氰酸酯反应性基团, 但没有可辐射固化和可氧化固化的双键。

4. 根据权利要求 1 — 2 的一项的基于聚氨酯丙烯酸酯 (i) 的可辐射固化的水性分散体, 其特征在于, 其包含组分 G), 所述组分 G) 是不同于 A) — F) 的并且具有至少一个胺官能团。

5. 根据权利要求 1 — 2 的一项的基于聚氨酯丙烯酸酯 (i) 的可辐射固化的水性分散体, 其特征在于, 所述水性分散体包含具有至少一个可以自由基聚合的基团的反应性稀释剂作为组分 (ii)。

6. 根据权利要求 1 — 2 的一项的可辐射固化的水性分散体, 其特征在于, 组分 A) 包含(甲基)丙烯酸与芳族缩水甘油醚的反应产物, 所述芳族缩水甘油醚选自单体的、聚合的双酚 A 和 / 或双酚 F 或者它们的烷氧基化衍生物。

7. 根据权利要求 6 的可辐射固化的水性分散体, 其特征在于, 所述聚合指的是低聚。

8. 根据权利要求 1 — 2 的一项的可辐射固化的水性分散体, 其特征在于, 组分 C) 是得自蓖麻油和大豆油的酯交换产物。

9. 根据权利要求 1 — 2 的一项的可辐射的固化水性分散体, 其特征在于, 其不含不饱和的或用二环戊二烯改性的聚酯树脂。

10. 根据权利要求 1 — 2 的一项的可辐射固化的水性分散体, 其特征在于, 其包含 5 — 45 重量%的组分 A) 和 15 — 65 重量%的组分 C)。

11. 根据权利要求 1 — 10 的一项的基于聚氨酯丙烯酸酯 (i) 的可辐射固化的水性分散体的制备方法, 其特征在于, 通过在一个或多个反应步骤中使组分 A) — E) 与组分 F) 反应获得聚氨酯丙烯酸酯 (i), 其中在制备 A) — F) 的加成产物之前、期间或之后可以加入中和剂以产生分散所需的离子基团, 随后是通过将水加入 A) — F) 的加成产物, 或者将 A) — F) 的加成产物转移到水性容器中的分散步骤, 其中在分散之前、期间或之后可以通过组分 G) 进行增链。

12. 根据权利要求 1 — 11 的一项的可辐射固化的水性分散体用于制备涂料的应用。

13. 根据权利要求 1 — 11 的一项的可辐射固化的水性分散体用于制备清漆和粘合剂的

应用。

14. 涂层剂,其包含基于聚氨酯丙烯酸酯的根据权利要求 1 — 13 的一项的可辐射固化的水性分散体。

15. 根据权利要求 14 的涂层剂在用于涂覆木材和塑料的着色配制品中的应用。

16. 用根据权利要求 14 的涂层剂涂覆的基材。

水性聚氨酯分散体

[0001] 本发明描述了基于水性聚氨酯分散体的可氧化固化和可辐射固化的涂层剂,它的制备方法,涂层剂作为清漆和 / 或粘合剂的应用,以及带有这些清漆和 / 或粘合剂的物品和基材。

[0002] 基于聚氨酯分散体的可辐射固化水性涂料体系尤其在木材、塑料和皮革的涂层中得到应用,并且其特点在于大量积极的性能,如良好的化学品耐受性和机械稳定性。一个特别的优点是借助于高能辐射通过聚合物中包含的烯属双键交联,聚氨酯覆盖层瞬间固化。水性涂料体系的另一个优点是低粘度。对于喷涂应用而言这特别有利。

[0003] 目前的趋势,尤其在家具工业中的趋势是将水性可辐射固化聚氨酯分散体用于白色、黑色或彩色色调的着色的配制品中。在这种情况下,某些色调例如黄色、红色或黑色证明特别困难,因为它们在商购获得的光引发剂吸收辐射的波长范围内具有非常强烈的吸收。结果是辐射诱导的聚合不完全进行并且涂层会非常容易被机械或者化学破坏。另外,无法实现对基材良好的附着,因为最下面的清漆层仍然是软的 (Garrrat, P. G., Strahlenhärtung, 1996, 第 115-131 页, Vincentz Verlag, Hannover)。

[0004] EP-A 753 531 和 EP-A 942 022 描述了尤其是基于聚环氧(甲基)丙烯酸酯的聚氨酯丙烯酸酯分散体。描述了与聚酯多元醇的组合,但没有描述与包含不饱和脂肪酸的聚酯的组合。所述粘合剂在彩色配制品中仅不充分地固化,以致于对化学品或者机械影响的耐受性不足。

[0005] EP-A 1 914 253 公开了基于环戊二烯改性的聚酯的聚氨酯丙烯酸酯分散体。该环戊二烯改性的聚酯也可以尤其包含大豆油脂肪酸或油酸(a2),但不是必需的。聚环氧(甲基)丙烯酸酯尤其充当含丙烯酸酯的结构基元。没有公开芳族聚环氧(甲基)丙烯酸酯与包含不饱和脂肪酸的聚酯的组合。EP-A 1 914 253 中描述的粘合剂在彩色着色的配制品中具有不充足的性能属性(参见本申请中的实施例 6)。

[0006] EP-A 613 915 公开了包含 20 — 80% 酯的聚氨酯丙烯酸酯分散体,所述酯包含聚乙二醇单元、不饱和脂肪醇或不饱和酸。包含不饱和脂肪醇或不饱和酸的酯通过不饱和脂肪酸或丙烯酸与缩水甘油酯的反应获得。没有描述芳族聚环氧(甲基)丙烯酸酯。此外,本领域技术人员可以看出,非常高的聚乙二醇单元比例导致非常亲水并且因此容易受到着色剂和溶剂影响的涂料。

[0007] WO-A 2006047431 描述了可辐射固化的和不可辐射固化的聚氨酯分散体,所述聚氨酯分散体包含基于加氢甲酰化不饱和脂肪酸的聚酯。通过加氢甲酰化将不饱和脂肪酸的双键加氢甲酰化或者氢化。因此在聚氨酯分散体中不再存在用于氧化固化的双键。

[0008] 在 WO-A 2005021615 中在第一步骤中将不饱和脂肪酸 B) 加成在芳族环氧化物 A) 上,在第二步骤中用(甲基)丙烯酸酯单体 C) 将聚丙烯酸酯接枝在脂肪酸的双键上,并且最后将如此得到的产物用作可辐射固化聚氨酯丙烯酸酯分散体的原料。在聚氨酯丙烯酸酯分散体的合成中,使用(甲基)丙烯酸酯单体,例如(甲基)丙烯酸羟乙酯和(甲基)丙烯酸羟丙酯作为可辐射固化的组分 D)。由于不饱和脂肪酸的双键已经与(甲基)丙烯酸酯单体共聚,因此在聚氨酯分散体中不再存在用于氧化固化的双键。

[0009] 基于不饱和脂肪酸和油的氧化干燥的清漆树脂已知为醇酸树脂 (Brock, T.; Groteklaes, M.; Mischke, P., Lehrbuch der Lacktechnologie, 第一版; Vincentz: Hannover, 2000, 第 62-65 页)。这些是非-水性体系, 由于高的粘度, 因此其必须用有机溶剂或低分子量反应性稀释剂稀释, 以用于喷涂应用。缺点是有机组分的散发和 / 或作为刺激性的特征。

[0010] 基于醇酸树脂的氧化干燥的水性聚氨酯分散体描述于 DE-A 19917161 和 DE-A 102006054237 中。由其制备的清漆在室温或升高的温度下任选地在干燥剂的存在下用大气氧干燥几小时至几天。与可辐射固化的聚氨酯分散体相比, 完全固化非常冗长。此外, 机械性能和化学品耐受性比可辐射固化的聚氨酯分散体差。

[0011] EP-A 451590 和 DE-A 4405208 公开了基于包含烯丙基醚的聚酯的水性聚氨酯分散体。这样的分散体既可辐射固化也氧化固化。与包含不饱和脂肪酸的聚酯相比, 包含烯丙基醚的聚酯明显更亲水并且导致涂层中较差的化学品耐受性。没有描述与聚环氧丙烯酸酯的组合。

[0012] 两种交联机理的组合, 例如辐射诱导的自由基聚合与通过加入未封端或封端的多异氰酸酯的氨基甲酸酯化的组合同样是已知的, 并且被称为双重固化。例如, WO-A 03106577 公开了包含水性可辐射固化的聚氨酯分散体和未封端的、封端的、亲水化的和 / 或非亲水化的多异氰酸酯的涂层剂。如果使用未封端的多异氰酸酯, 则必须考虑清漆的适用期, 即清漆在数分钟至数小时内形成凝胶。适用期对工作方式具有显著影响并且最终导致大量废料, 因为不需要的清漆既不能回收也不能储存。如果使用封端的多异氰酸酯, 则在辐射固化后必须将涂层在高于 100°C 的温度下烘烤, 以进行异氰酸酯的解封端。这样的温度对于热敏基材, 例如木材或塑料是不利的。

[0013] 因此, 目的是开发可辐射固化水性粘合剂, 其在彩色配制品中具有比迄今已知的更好的化学和机械耐受性。在物理干燥后它们尤其必须得到防粘的膜, 并且该涂层必须对着色剂和溶剂具有高耐受性。

[0014] 惊奇地发现, 如果它们基于芳族聚环氧 (甲基) 丙烯酸酯和基于包含不饱和脂肪酸的低聚酯和 / 或聚酯, 则可辐射固化的聚氨酯丙烯酸酯水性分散体在彩色配制品中获得了良好的化学和机械耐受性。通过辐射固化和氧化固化, 基于这样的粘合剂的彩色清漆涂层实现了比迄今用于基于已知的聚氨酯丙烯酸酯分散体的清漆的情形明显更高的机械强度和更好的化学品耐受性。在这种情况下, 对着色剂的抵抗性有其出乎意料地好。在瞬间辐射固化后, 涂漆的基材已经可以负担足够的机械和化学压力, 以进一步加工或组装。在数小时至数天内根据氧化固化的实施将获得涂层的完全耐受性。相对于只能氧化固化的体系这是重要的优点, 因为原则上这些只能氧化固化的体系在氧化固化数小时或数天后才可以进一步加工。根据本发明的粘合剂不具有适用期, 并且不需要在升高的温度下交联, 因为在室温下也发生氧化交联。

[0015] 本发明涉及基于聚氨酯丙烯酸酯 (i) 的可辐射固化的水性分散体, 其特征在于, 所述聚氨酯丙烯酸酯 (i) 包含以下组分作为构建组分:

[0016] A) 具有 20 — 300 mg KOH/g 物质的 OH 值的一种或多种芳族聚环氧 (甲基) 丙烯酸酯,

[0017] B) 任选不同于 A) 的具有至少一个异氰酸酯反应性的基团和至少一个可辐射固

化的双键的化合物,

[0018] C) 一种或多种低聚酯或聚酯,其包含具有 15 — 300 mg KOH/g 物质的 OH 值和大于 50 g I₂/100 g 物质的碘值的不饱和脂肪酸,

[0019] D) 任选一种或多种具有至少一个异氰酸酯反应性的基团,但没有可辐射固化和可氧化固化的双键的化合物,

[0020] E) 一种或多种具有至少一个异氰酸酯反应性的基团和另外的至少一个具有亲水化作用的基团的化合物,

[0021] F) 一种或多种有机多异氰酸酯,和

[0022] G) 任选不同于 A) — F) 的具有至少一个胺官能的化合物。

[0023] 所述分散体任选包含组分 (ii),其中该组分是具有至少一个可自由基聚合的基团的反应性稀释剂。

[0024] 在本发明范围内,“(甲基)丙烯酸酯”是指相应的丙烯酸酯 — 或甲基丙烯酸酯官能或者两者的混合物。

[0025] OH 值根据 DIN 53240 进行测量,碘值根据 DIN 53241-1 进行测量。

[0026] 在这里,构建组分 A) 和任选的组分 B) 以及 (ii) 以这样的量来使用,使得可辐射固化的双键含量在分散体的非水性组分的 0.5 — 6.0 之间,优选在 1.0 — 5.5 之间,特别优选在 1.5 — 5.0 mol/kg 之间。

[0027] 组分 (A) 以 5 — 45 重量%,优选 10 — 40 重量%,特别优选 15 — 35 重量%来使用,其中组分 (i) 和 (ii) 合计 100 重量%。

[0028] 组分 C) 以 15 — 65 重量%,优选 20 — 55 重量%,特别优选 25 — 50 重量%来使用,组分 (i) 和 (ii) 合计 100 重量%。

[0029] 优选地,基于分散体的非水性组分的总和计,聚乙二醇单元的含量少于 20 重量%。

[0030] 本身已知的包含羟基的具有 20 — 300 mg KOH/g,优选 100 — 280 mg KOH/g,特别优选 150 — 250 mg KOH/g 范围的 OH 值的聚环氧(甲基)丙烯酸酯适合作为组分 A)。这样的化合物描述于 P. K. T. Oldring (编辑), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints,第2卷, 1991, SITA Technology, London 的 37 — 56 页。包含羟基的芳族聚环氧(甲基)丙烯酸酯基于丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸与芳族缩水甘油醚(环氧化物),优选单体、低聚或聚合的双酚 A 和 / 或双酚 F 或者它们的烷氧基化衍生物的芳族缩水甘油醚的反应产物。

[0031] 在组分 A) 下列出的化合物可以就本身单独地或者也在混合物中使用。

[0032] 组分 B) 包含一种或多种选自以下的化合物:聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚醚酯(甲基)丙烯酸酯,和具有 15 — 300 mg KOH/g 物质范围的 OH 值、具有烯丙醚结构单元的不饱和聚酯,以及包含(甲基)丙烯酸酯基团的单羟基官能的醇。

[0033] 在聚酯(甲基)丙烯酸酯中,使用包含羟基的具有 15 — 300 mg KOH/g 物质、优选 60 — 200 mg KOH/g 物质的 OH 值的聚酯(甲基)丙烯酸酯作为组分 B)。在制备作为组分 B) 的羟基官能的聚酯(甲基)丙烯酸酯时,可以使用总共 7 组单体组分。

[0034] 第一组 (a) 含有链烷二醇或二醇或这些的混合物。该链烷二醇具有 62 — 286 g/mol 的分子量。链烷二醇优选选自下组:乙二醇、1,2- 和 1,3- 丙二醇、1,2-、1,3- 和 1,4- 丁

二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、环己烷-1,4-二甲醇、1,2-和1,4-环己二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇。优选的二醇是含有醚氧的二醇,如二甘醇、三甘醇、四甘醇、二丙二醇、三丙二醇,具有200—4000,优选300—2000,特别优选450—1200 g/mol 数均摩尔质量 M_n 的聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇。上述二醇与 ϵ -己内酯或其它内酯的反应产物同样可以用作二醇。

[0035] 第二组(b)含有具有在92—254 g/mol 范围的分子量的三元和更多元的醇和/或从这些醇起始的聚醚。特别优选的三元和更多元的醇是甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和山梨糖醇。特别优选的聚醚是1mol 三羟甲基丙烷与4mol 环氧乙烷的反应产物。

[0036] 第三组(c)含有一元醇。特别优选的一元醇选自乙醇、1-和2-丙醇、1-和2-丁醇、1-己醇、2-乙基己醇、环己醇和苄醇。

[0037] 第四组(d)含有具有104—600 g/mol 分子量的二元羧酸和/或它们的酸酐。优选的二羧酸和它们的酸酐选自邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸酐、环己烷二羧酸、马来酸酐、富马酸、丙二酸、琥珀酸、琥珀酸酐、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸、例如在第六组(f)下列举的脂肪酸的氢化二聚物。

[0038] 第五组(e)含有偏苯三酸或偏苯三酸酐。

[0039] 第六组(f)含有一元羧酸,例如苯甲酸、环己烷羧酸、2-乙基己酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸,以及天然和合成脂肪酸,例如月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、山萘酸、蜡酸、棕榈油酸、油酸、二十碳烯酸、亚油酸、亚麻酸和花生四烯酸。

[0040] 第七组(g)含有丙烯酸、甲基丙烯酸和/或二聚丙烯酸。

[0041] 合适的含羟基的聚酯(甲基)丙烯酸酯B)含有至少一种组(a)或(b)的组分与组(d)或(e)的至少一种组分以及组(g)的至少一种组分的反应产物。

[0042] 特别优选的组(a)的组分选自乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、环己烷-1,4-二甲醇、1,2-和1,4-环己二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、含有醚氧的二醇,该二醇选自二甘醇、三甘醇、四甘醇、二丙二醇和三丙二醇。组(b)的优选组分选自甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇,或者1mol 三羟甲基丙烷与4mol 环氧乙烷的反应产物。特别优选的组(d)和(e)的组分选自邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸酐、马来酸酐、富马酸、琥珀酸酐、戊二酸、己二酸、十二烷二酸、例如在第六组(f)下列举的脂肪酸的氢化二聚物,和偏苯三酸酐。组(g)的优选组分是丙烯酸。

[0043] 在这些聚酯(甲基)丙烯酸酯中也可以任选地引入由现有技术通常已知的具有分散作用的基团。例如,可以使用聚乙二醇和/或甲氧基聚乙二醇作为醇组分的一部分。从醇起始的聚乙二醇、聚丙二醇和它们的嵌段共聚物以及这些聚二醇的单甲基醚可以作为化合物使用。具有500—1500 g/mol 范围的数均分子量 M_n 的聚乙二醇单甲基醚特别合适。

[0044] 此外可以在酯化后使部分仍然游离的、未酯化的羧基,特别是(甲基)丙烯酸的羧基与单-、二-或聚环氧化物反应。优选的环氧化物是单体、低聚或聚合的双酚A、双酚F、己二醇和/或丁二醇或它们的乙氧基化和/或丙氧基化衍生物的缩水甘油醚。该反应可以特别用于增加聚酯(甲基)丙烯酸酯的OH值,因为在每一情况下在环氧化物-酸反应中形成

OH 基团。所得产物的酸值在 0 — 20 mg KOH/g 之间,优选在 0 — 10 mg KOH/g 之间和特别优选在 0 — 5 mg KOH/g 物质之间。该反应优选通过催化剂如三苯基膦、硫二甘醇、卤化铵和 / 或卤化磷,和 / 或锆化合物或锡化合物例如乙基己酸锡 (II) 催化。

[0045] 聚酯 (甲基) 丙烯酸酯的制备描述于 DE-A 4 040 290 的第 3 页第 25 行至第 6 页第 24 行、DE-A 3 316 592 的第 5 页第 14 行至第 11 页第 30 行和在 P. K. T. Oldring (编辑) 的 Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol. 2, 1991, SITA Technology, London 的 123 — 135 页中。

[0046] 包含羟基的得自丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸与聚醚的反应的聚醚 (甲基) 丙烯酸酯同样适合作为组分 B), 因此例如环氧乙烷、环氧丙烷和 / 或四氢呋喃在任意羟基 - 和 / 或胺 - 官能的起始物分子例如三羟甲基丙烷、乙二醇、丙二醇、二甘醇、二丙二醇、甘油、季戊四醇、新戊二醇、丁二醇和己二醇上的均聚物、共聚物或嵌段共聚物。

[0047] 同样适合作为组分 B) 的是包含 (甲基) 丙烯酸酯基团的单羟基官能的醇, 例如 (甲基) 丙烯酸 -2- 羟基乙酯, (甲基) 丙烯酸 -2- 羟基乙酯的己内酯延长的改性物如 Pemcure® 12A (Cognis, 德国), (甲基) 丙烯酸 -2- 羟基丙酯, (甲基) 丙烯酸 -4- 羟基丁酯, 3- 羟基 -2, 2- 二甲基丙基 (甲基) 丙烯酸酯, 多元醇的平均单羟基官能的二、三或五 (甲基) 丙烯酸酯, 多元醇例如为三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二 - 三羟甲基丙烷、二季戊四醇, 乙氧基化、丙氧基化或烷氧基化的三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二 - 三羟甲基丙烷、二季戊四醇, 或它们的工业混合物。

[0048] 此外, (甲基) 丙烯酸与任选包含双键的单体环氧化物化合物的反应产物也可以用作包含 (甲基) 丙烯酸酯基团的单羟基官能的醇。优选的反应产物选自 (甲基) 丙烯酸与 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯或叔饱和一元羧酸的缩水甘油酯。叔饱和一元羧酸例如是 2, 2- 二甲基丁酸、乙基甲基丁酸、乙基甲基戊酸、乙基甲基己酸、乙基甲基庚酸和 / 或乙基甲基辛酸。

[0049] 优选的含不饱和基团的化合物选自: 聚酯 (甲基) 丙烯酸酯, 聚醚 (甲基) 丙烯酸酯, (甲基) 丙烯酸 -2- 羟基乙酯、(甲基) 丙烯酸 -2- 羟基丙酯、三丙烯酸季戊四醇酯、五丙烯酸二季戊四醇酯, 和乙基甲基庚酸缩水甘油酯与 (甲基) 丙烯酸的加成产物, 以及它们的工业混合物。

[0050] 在组分 B) 下列举的化合物可以本身单独地或也在混合物中使用。

[0051] 组分 C) 包括具有 15 — 300 mg KOH/g 物质, 优选 50 — 180 mg KOH/g 物质, 特别优选 70 — 140 mg KOH/g 物质的 OH 值, 和大于 50 g I₂/100 g 物质的碘值的包含不饱和脂肪酸的羟基官能的低聚酯或聚酯。

[0052] 包含二、三、四醇和 / 或六醇以及不饱和脂肪酸, 任选另外的饱和的脂族和 / 或芳族二元酸和三元酸作为构建组分的低聚酯或聚酯适合作为组分 C)。

[0053] 组分 C) 的作为构建组分的二、三、四醇和 / 或六醇例如是乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、二丙二醇、三丙二醇、1, 2- 丙二醇、1, 3- 丙二醇、1, 4- 丁二醇、新戊二醇、2- 乙基 -2- 丁基丙二醇、三甲基戊二醇、1, 3- 丁二醇、1, 4- 环己烷二甲醇、1, 6- 己二醇、1, 2- 和 1, 4- 环己烷二醇、氢化双酚 A (2, 2- 双 (4- 羟基环己基) 丙烷)、由二聚脂肪酸衍生的二醇、2, 2- 二甲基 -3- 羟基丙酸 - (2, 2- 二甲基 -3- 羟基丙酯)、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、二 - 三羟甲基丙烷、蓖麻油、部分脱水的蓖麻油、季戊四醇和 / 或二季

戊四醇。组分 C) 的作为构建组分的不饱和脂肪酸例如是亚麻籽油脂肪酸、大豆油脂肪酸、葵花籽油脂肪酸、菜籽油脂肪酸和鲱鱼油脂肪酸, 主要 (> 60 重量%) 包含油酸、亚油酸、十八碳三烯-4-酮酸、花生四烯酸、棕榈油酸、蓖麻油酸和亚麻酸的蒸馏产物, 优选的是在其组成中脂肪酸残基相当于天然形成的脂肪酸混合物的不饱和脂肪酸, 如所述脂肪酸混合物可由植物油或动物油, 例如大豆油、妥尔油、亚麻籽油或葵花籽油得到。也可以任选包含饱和的脂族和 / 或芳族二元酸和三元酸作为构建组分, 例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、己二酸、六氢邻苯二甲酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸、氢化的二聚脂肪酸、偏苯三酸和它们类似的酸酐。

[0054] 通过在酸催化下的蓖麻油的热负载得到的且描述于 EP-A 709 414 (第 2 页 37-40 行) 中的部分脱水的蓖麻油也适合作为组分 C)。

[0055] 不饱和脂肪酸和 / 或不饱和油与至少二官能的多元醇化合物, 优选三-和四官能的羟基组分, 例如三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘油、蓖麻油和季戊四醇的酯化-和酯交换产物也适合作为组分 C)。这样的酯交换产物描述于 EP-A 017 199 (第 10 页 27 行-第 11 页 31 行) 中。

[0056] 另一些合适的包含不饱和脂肪酸的产品描述于 EP-A 640 632 (第 2 页 50 - 58 行和第 3 页 10 - 14 行) 中。它们通过不饱和脂肪酸和 / 或不饱和油与多元醇酯化得到。可以提及的这些脂肪酸的例子是亚油酸、十八碳三烯-4-酮酸、花生四烯酸、棕榈油酸、和 / 或亚麻酸, 优选与多元醇例如三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘油或季戊四醇酯化的得自植物油或动物油例如大豆油、妥尔油、亚麻籽油或葵花籽油的脂肪酸混合物的那些。特别优选不饱和油例如脱氢蓖麻油、葵花籽油、大豆油、亚麻籽油、妥尔油、橄榄油或这些的混合物, 与三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘油或季戊四醇的酯交换产物。

[0057] 优选的组分 C) 是在甘油存在下不饱和脂肪酸例如油酸、月桂酸、亚油酸或亚麻酸与蓖麻油的反应产物, 和 / 或不饱和油与蓖麻油的反应产物。作为不饱和脂肪酸优选可以由植物油或动物油例如大豆油、妥尔油、亚麻籽油、葵花籽油或橄榄油获得的不饱和脂肪酸混合物。

[0058] 组分 C) 特别优选为蓖麻油与具有碘值大于 100 的一种或多种油的酯交换产物。

[0059] 蓖麻油和大豆油的酯交换产物最特别优选作为组分 C)。

[0060] 所述组分 C) 的混合物同样合适。

[0061] 组分 D) 包含在每一情况下具有 32 - 240 g/mol 分子量的单体一元醇、二元醇和 / 或三元醇, 例如甲醇、乙醇、1-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、2-丙醇、2-丁醇、2-乙基己醇、乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、三甲基戊二醇、1,3-丁二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,6-己二醇、1,2-和 1,4-环己二醇、氢化双酚 A (2,2-双(4-羟基环己基)丙烷)、由二聚脂肪酸衍生的二元醇、2,2-二甲基-3-羟基丙酸-(2,2-二甲基-3-羟基丙酯)、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷和 / 或蓖麻油。优选新戊二醇、1,4-丁二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,6-己二醇和 / 或三羟甲基丙烷。

[0062] 此外, 组分 D) 包含低聚的和 / 或聚合的羟基官能的化合物。这些低聚的和 / 或聚合的羟基官能的化合物例如是具有 1.0-3.0 的官能度的, 在每一情况下具有 300 - 4000, 优选 500 - 2500 g/mol 重均分子量 M_w 的聚酯, 聚碳酸酯, 聚醚碳酸酯多元醇, C2-、C3- 和 /

或 C4- 聚醚, 聚醚酯和 / 或聚碳酸酯聚酯。

[0063] 羟基官能的聚酯醇是基于一元 -、二元 - 和 / 或三元羧酸与如已作为组分 D) 列举的单体的二元醇和三元醇的那些, 以及基于内酯的聚酯醇。所述羧酸例如是邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、己二酸、六氢邻苯二甲酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸、脂肪酸的氢化二聚物, 和饱和脂肪酸例如棕榈酸和硬脂酸。在二元 - 和三元羧酸中, 也可以使用类似的酸酐。

[0064] 羟基官能的聚醚醇例如可通过环醚的聚合或通过环氧烷烃与起始物分子的反应获得。

[0065] 羟基官能的聚碳酸酯是羟基封端的聚碳酸酯, 该聚碳酸酯可通过二元醇、内酯改性的二元醇或双酚例如双酚 A, 与光气或碳酸二酯如碳酸二苯酯或碳酸二甲酯反应获得的聚碳酸酯。羟基官能的聚醚碳酸酯多元醇是如在 DE 102008000478 A 中描述用于构成聚氨酯分散体的那些。

[0066] 在组分 D) 下列举的化合物可以就它们本身单独地或在混合物中使用。

[0067] 组分 E) 包括具有至少一个异氰酸酯反应性基团和另外至少一个起亲水化作用的基团的化合物。

[0068] 起亲水化作用的基团包括离子基团 E1) 和 / 或来源于潜性离子基团 E2) (例如通过成盐) 的离子基团 E1), 所述离子基团可以是阴离子性质的 E1.1), 例如巯基、磷基、羧酸根、磺酸根、磷酸根, 或者是阳离子性质的 E1.2) 例如铵基, 潜性离子基团 E2), 即例如可以通过成盐转化成离子基团 E1) 的基团, 和 / 或非离子基团 E3) 例如聚醚基团, 其可以通过异氰酸酯反应性基团引入到大分子中。优选合适的异氰酸酯反应性基团是羟基和氨基。

[0069] 包含潜性离子基团 E2) 的化合物包括具有潜性阴离子基团 E2.1) 的化合物例如单 - 和二羟基羧酸、单 - 和二氨基羧酸、单 - 和二羟基磺酸、单 - 和二氨基磺酸、单 - 和二羟基磷酸、单 - 和二氨基磷酸, 和 / 或具有潜性阳离子基团 E2.2) 的化合物例如乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、2- 丙醇胺、二丙醇胺、三丙醇胺、N- 甲基乙醇胺、N- 甲基二乙醇胺和 N, N- 二甲基乙醇胺。

[0070] 优选的包含潜性阴离子基团 E2.1) 的化合物选自二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、羟基特戊酸、N-(2- 氨基乙基) - 丙氨酸、2-(2- 氨基乙基氨基) 乙烷磺酸、乙二胺丙基 - 或丁基磺酸、1, 2- 或 1, 3- 丙二胺 - 乙基磺酸、3-(环己基氨基) 丙烷 -1- 磺酸、苹果酸、柠檬酸、乙醇酸、乳酸、甘氨酸、丙氨酸、牛磺酸、赖氨酸、3, 5- 二氨基苯甲酸、异佛尔酮二胺 (1- 氨基 -3, 3, 5- 三甲基 -5- 氨基甲基环己烷, IPDA) 和丙烯酸的加成产物 (EP-A 0 916 647, 实施例 1)、亚硫酸氢钠在丁 -2- 烯 -1, 4- 二醇聚醚磺酸酯上的加合物和例如描述于 DE-A 2 446 440 5-9 页, 式 I-III 中的 2- 丁烯二醇和 NaHSO₃ 的丙氧基化加合物。

[0071] 特别优选的包含潜性阴离子基团 E2) 的化合物是包含羧基、磺酸基和 / 或叔氨基的化合物, 例如 2-(2- 氨基乙基氨基) 乙烷磺酸、3-(环己基氨基) 丙烷 -1- 磺酸、异佛尔酮二胺和丙烯酸的加成产物 (EP 916 647 A1, 实施例 1)、羟基特戊酸、二羟甲基丙酸、三乙醇胺、三丙醇胺、N- 甲基二乙醇胺和 / 或 N, N- 二甲基乙醇胺。

[0072] 作为具有潜性离子基团的化合物的组分 E) 最特别优选羟基特戊酸和 / 或二羟甲基丙酸。

[0073] 合适的起非离子亲水化作用的基团 E3) 例如是包含至少一个羟基或氨基, 以及一

个或多个环氧烷烃单元,其中至少一个是环氧乙烷单元的聚环氧烷烃醚。这些聚环氧烷烃醚可以以本身已知的方式通过合适的起始物分子的烷氧基化获得。

[0074] 合适的起始物分子例如是饱和一元醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇,异构的戊醇、己醇、辛醇和壬醇,正癸醇、正十二烷醇、正十四烷醇、正十六烷醇、正十八烷醇、环己醇、异构的甲基环己醇或羟基甲基环己烷、3-乙基-3-羟基甲基氧杂环丁烷或四氢糠醇、二甘醇单烷基醚例如二甘醇单丁醚,不饱和醇如烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇或油醇,芳族醇例如苯酚、异构的甲酚或甲氧基苯酚,芳脂族醇如苄醇、茴香醇或肉桂醇,仲单胺如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二丁胺、双-(2-乙基己基)胺、N-甲基-和N-乙基环己胺或二环己胺,以及杂环仲胺如吗啉、吡咯烷、哌啶或1H-吡唑。仅在一个OH基上烷氧基化的三羟甲基丙烷同样是合适的。优选的起始物分子是饱和的一元醇和仅在一个OH基上烷氧基化的三羟甲基丙烷。特别优选使用二甘醇单丁醚作为起始物分子。

[0075] 适用于烷氧基化反应的环氧烷烃例如为环氧乙烷、1-环氧丁烷和环氧丙烷,其可以以任意顺序或者以混合物用于烷氧基化反应。

[0076] 聚环氧烷烃聚醚醇是纯的聚环氧乙烷聚醚或混合的聚环氧烷烃聚醚,其环氧烷烃单元包括至少 30 mol%,优选至少 40 mol%的环氧乙烷单元。优选的非离子化合物是具有至少 40 mol%环氧乙烷单元和最多 60 mol%环氧丙烷单元的单官能的混合的聚环氧烷烃聚醚。三羟甲基丙烷起始的、具有OH官能度2的聚环氧烷烃,例如Tegomer® D 3403 (Evonik Industries AG, Essen, 德国)和Ymer® N 120 (Perstorp AB, 瑞典)同样优选。

[0077] 在组分E2.1)下提及的酸通过与中和剂如三乙胺、乙基二异丙胺、二甲基环己胺、二甲基乙醇胺、氨、N-乙基吗啉、LiOH、NaOH和/或KOH反应被转化成相应的盐。这里,中和度优选在50—125%之间。中和度被定义如下:在酸官能化聚合物的情形下,作为碱和酸的商;在碱官能化聚合物的情形下,作为酸和碱的商。如果中和度高于100%,则在酸官能化的聚合物的情形下加入比聚合物中存在的酸基更多的碱;在碱官能化的聚合物的情形下加入比聚合物中存在的碱基更多的酸。

[0078] 在组分E2.2)下提及的碱通过与中和剂例如无机酸例如盐酸、磷酸和/或硫酸,和/或有机酸例如甲酸、乙酸、乳酸、甲烷-、乙烷-和/或对-甲苯磺酸反应被转化成相应的盐。在此,中和度优选为50—125%。

[0079] 在组分E)下列出的化合物也可以在混合物中使用。

[0080] 相对于纯的非离子亲水化,优选离子亲水化以及离子和非离子亲水化的组合。

[0081] 组分F)是选自芳族、芳脂族、脂族或脂环族的多异氰酸酯或这些多异氰酸酯的混合物中的多异氰酸酯。合适的多异氰酸酯例如是1,3-环己烷二异氰酸酯、1-甲基-2,4-二异氰酸根合环己烷、1-甲基-2,6-二异氰酸根合环己烷、四亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、2,4'-二异氰酸根二苯基甲烷、2,4-二异氰酸根合甲苯、2,6-二异氰酸根合甲苯、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基-间-或-对-苯二亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、1-异氰酸根合3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯或IPDI)、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷、1,3-双(异氰酸根合甲基)苯(XDI)、1,3-双(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)苯(TMXDI)、4-异氰酸根合甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯(三异氰酸根合壬烷,TIN)(EP-A 928 799),具有缩二脲-、碳二亚胺-、异氰脲酸酯-、脲基甲酸酯-、亚氨基噁二嗪二酮-和/或脲二酮基团的所列举的这些多异氰酸酯的同系物

或低聚物,以及它们的混合物。

[0082] 作为组分 F),同样合适的是具有至少两个游离异氰酸酯基团、至少一个脲基甲酸酯基团和至少一个可以进行自由基聚合的通过脲基甲酸酯基团键接的 C=C 双键的化合物,如在 WO 2006089935 A1 中作为组分 a) 所述的。

[0083] 优选 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯、1- 异氰酸根合 3,3,5- 三甲基 -5- 异氰酸根合甲基环己烷 (异佛尔酮二异氰酸酯或 IPDI) 和 4,4'- 二异氰酸根合二环己基甲烷,具有缩二脲 -、碳二亚胺 -、异氰脲酸酯 -、脲基甲酸酯 -、亚氨基噁二嗪二酮 - 和 / 或脲二酮基团的 1- 异氰酸根合 -3,3,5- 三甲基 -5- 异氰酸根合甲基环己烷 (异佛尔酮二异氰酸酯或 IPDI) 和 4,4'- 二异氰酸根合二环己基甲烷的同系物或低聚物,以及它们的混合物。

[0084] 在组分 F) 下列出的化合物可以本身单独地或者在混合物中使用。

[0085] 为了增加聚氨酯丙烯酸酯的重均分子量 M_w , 使用一元胺和二胺和 / 或单官能的或二官能的氨基醇作为组分 G)。优选的二胺是与水相比对异氰酸酯基团有更高反应性的那些,因为聚酯 - 氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯的延长任选在水性介质中进行。二胺特别优选地选自乙二胺、1,6- 六亚甲基二胺、异佛尔酮二胺、1,3- 苯二胺、1,4- 苯二胺、哌嗪、4,4'- 二苯基甲烷二胺、氨基官能的聚环氧乙烷、氨基官能的聚环氧丙烷 (在名称 Jeffamin® D 系列下已知 (Huntsman Corp. Europe, Zavantem, 比利时) 和胼。最特别优选乙二胺。

[0086] 优选的一元胺选自丁胺、乙胺和 Jeffamin® M 系列的胺 (Huntsman Corp. Europe, Zavantem, 比利时)、氨基官能的聚环氧乙烷、氨基官能的聚环氧丙烷和 / 或氨基醇。

[0087] 根据本发明的基于聚氨酯丙烯酸酯 (i) 的水性分散体优选不含用二环戊二烯改性的不饱和聚酯树脂。

[0088] 组分 (ii) 是反应性稀释剂,它被理解为含有至少一个可进行自由基聚合的基团,优选丙烯酸酯 - 和甲基丙烯酸酯基团,和优选不含与异氰酸酯基团或羟基反应的基团的化合物。

[0089] 优选的化合物 (ii) 具有 2 - 6 个,特别优选 4 - 6 个 (甲基) 丙烯酸酯基团。

[0090] 特别优选的化合物 (ii) 在常压下具有超过 200°C 的沸点。

[0091] 反应性稀释剂总的描述于 P. K. T. Oldring (编辑), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, 第 II 卷, 第 III 章: Reactive Diluents for UV & EB Curable Formulations, Wiley and SITA Technology, London 1997 中。

[0092] 反应性稀释剂例如是以下与 (甲基) 丙烯酸完全酯化的醇: 甲醇、乙醇、1- 丙醇、1- 丁醇、1- 戊醇、1- 己醇、2- 丙醇、2- 丁醇、2- 乙基己醇、二氢二环戊二烯醇、四氢糠醇、3,3,5- 三甲基己醇、辛醇、癸醇、十二烷醇、乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、新戊二醇、2- 乙基 -2- 丁基丙二醇、三甲基戊二醇、1,3- 丁二醇、1,4- 环己烷二甲醇、1,6- 己二醇、1,2- 和 1,4- 环己二醇、氢化双酚 A (2,2- 双 (4- 羟基环己基) 丙烷)、三环癸烷二甲醇、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、季戊四醇、二 - 三羟甲基丙烷、二季戊四醇、山梨糖醇,以及所列举的醇的乙氧基化和 / 或丙氧基化衍生物,和在上述化合物的 (甲基) 丙烯酰化期间得到的工业混合物。

[0093] 组分(ii) 优选选自四醇和六醇的(甲基)丙烯酸酯,如季戊四醇、二-三羟甲基丙烷、二季戊四醇、山梨糖醇,乙氧基化、丙氧基化或烷氧基化的季戊四醇、二-三羟甲基丙烷、二季戊四醇、山梨糖醇以及列举的醇类的乙氧基化和/或丙氧基化衍生物的(甲基)丙烯酸酯,和在上述化合物的(甲基)丙烯酸酯化期间得到的工业混合物。

[0094] 为了制备根据本发明的分散体,可以使用从现有技术已知的所有方法,例如乳化剂-剪切力-、丙酮-、预聚物-混合-、熔体-乳化-、酮亚胺-和固体自发分散法或它们的衍生物。这些方法的概述可见于Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, 第4版, E20 卷 / 第2部分 1682 页, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987 中。优选熔体乳化-和丙酮法。特别优选丙酮法。

[0095] 本发明还提供用于制备基于聚氨酯丙烯酸酯(i)的可辐射固化的水性分散体的方法,其特征在于,在一个或多个反应步骤中通过组分A) - E) 与组分F) 反应得到聚氨酯丙烯酸酯(i),其中在制备A) - F) 的加成产物之前、期间或之后可以加入中和剂以产生分散所需的离子基团,随后是通过将水加入A) - F) 的加成产物的分散步骤,或者将A) - F) 的加成产物转移到含水容器中,其中在分散之前、期间或之后可以借助于组分G) 进行增链。

[0096] 本发明还提供根据上述描述的方法,其中混合一种或多种包含至少一种可以进行自由基聚合的基团的反应性稀释剂(组分(ii))。

[0097] 为了制备基于聚氨酯丙烯酸酯(i)的可辐射固化的水性分散体,将组分A) - E) 预先引入反应器种并且任选用丙酮稀释。也可以任选将组分(ii) 加入组分A) - E)。此外,可以加入工业上已知的用于氨基甲酸酯化的催化剂,例如二月桂酸二丁基锡、辛酸锡(II) 和辛酸铋(III)。通常,将混合物加热至 30 - 60°C,以开始反应。然后计量加入一种或多种多异氰酸酯F)。相反的变体也是可能的,则预先引入多异氰酸酯F) 并且加入异氰酸酯反应性组分A) - E)。组分A) - E) 也可以依次和以任意顺序加入。组分逐步反应也是可能的,即是说在得到的加合物进一步与还没有使用的组分反应前,组分F) 与一种或多种异氰酸酯反应组分A) - E) 单独反应。

[0098] 为了监控反应,以定期的间隔通过滴定或红外-或者近红外光谱测定异氰酸酯含量。

[0099] F) 中异氰酸酯基团与A) - E) 中异氰酸酯反应性基团的摩尔比为 0.8 : 1 - 2.5 : 1,优选 1.2 : 1 - 1.5 : 1。

[0100] 在按照根据本发明的方法由组分A) - F) 制备聚氨酯丙烯酸酯(i) 之后,进行化合物E) 起分散作用的基团的成盐,如果其尚未在起始分子中进行。在组分E) 包含酸性基团的情形下,优选使用碱,其选自三乙胺、乙基二异丙胺、二甲基环己胺、二甲基乙醇胺、氨、N- 乙基吗啉、LiOH、NaOH 和/或 KOH。在组分E) 包含碱性基团的情形下,优选使用酸,其选自乳酸、乙酸、磷酸、盐酸和/或硫酸。如果使用仅含醚基的化合物作为组分E),则省略该中和步骤。

[0101] 然后,可以任选加入反应性稀释剂(ii) 或反应性稀释剂(ii) 的混合物。组分(ii) 的混合优选在 30 - 45°C 进行。一旦其已经溶解,则任选进行最后的反应步骤,其中在水性介质中进行分子量的增加,并且形成根据本发明的涂料体系所需的分散体:将任选溶于丙酮中的由组分A) - F) 合成的聚氨酯丙烯酸酯(i) 和任选的一种或多种反应性稀释剂(ii)

在剧烈搅拌下加入到包含一种或多种胺 G) 的分散水中,或者相反,将分散水-胺混合物加入到聚氨酯丙烯酸酯溶液中。此外,形成含于根据本发明的涂料体系中的分散体。使用的胺 G) 的量取决于仍然存在的未反应的异氰酸酯基团。仍然游离的异氰酸酯基团与胺 G) 的反应可以进行至 35% - 150% 的程度。在使用不足量的胺 G) 的情形下,仍然游离的异氰酸酯基团与水缓慢反应。如果使用过量的胺 G),则不再存在未反应的异氰酸酯基团并且将得到胺官能的聚氨酯。优选使 80% - 110%,特别优选 90% - 100% 的仍然游离的异氰酸酯基团与胺 G) 反应。

[0102] 在另一个变体中,可以已经在丙酮溶液中通过胺 G) 进行分子量增加,即在分散之前,和任选地在一种或多种反应性稀释剂(ii) 加入之前或之后进行。

[0103] 在另一个变体中,可以在分散步骤后通过胺 G) 进行分子量的增加。

[0104] 如果希望,可以将有机溶剂-如果存在-蒸馏除去。然后该分散体具有 20 - 60 重量%,特别为 30 - 58 重量%的固体含量。

[0105] 同样可以平行进行分散步骤,即同时或至少部分地同时进行。

[0106] 本发明还提供根据本发明的可辐射固化的水性分散体用于制备涂料,特别是清漆和粘合剂的应用。

[0107] 在用常规方法如加热、热辐射、移动的任选干燥的空气和/或微波除去水之后,根据本发明的分散体产生清澈的膜。随后进行辐射固化和氧化固化。在此,这两种固化类型以任意的顺序进行。优选地,首先进行辐射固化并且随后进行氧化固化。

[0108] 任选加入合适的光引发剂,电磁辐射适用于辐射化学诱导的聚合,电磁辐射的能量足以造成(甲基)丙烯酸酯双键的自由基聚合。

[0109] 辐射化学诱导的聚合优选借助于具有小于 400nm 的波长的辐射如 UV-、电子-、x 射线-或 γ -辐射进行。UV 辐射是特别优选的,其中用 UV 辐射的固化在光引发剂存在下引发。原则上将光引发剂区分未两类,单分子(类型 I) 和双分子(类型 II)。合适的(类型 I) 体系是芳族酮化合物,例如二苯甲酮类与叔胺的组合、烷基二苯甲酮、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮(米蚩酮)、蒽酮和卤化二苯甲酮或所述类型的混合物。另外合适的是(类型 II) 引发剂,如安息香和它的衍生物、苯偶酰缩酮、酰基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦、双酰基氧化膦类、苯乙醇酸酯、樟脑醌、 α -氨基烷基苯基酮、 α , α -二烷氧基苯乙酮和 α -羟基烷基苯基酮也是合适的。优选可以容易地引入水性涂层剂中的光引发剂。这样的产品例如 Irgacure[®] 500 (二苯甲酮和(1-羟基环己基)苯基甲酮的混合物, Ciba, Lampertheim, 德国)、Irgacure[®] 819 DW (苯基双-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化膦, Ciba, Lampertheim, 德国)、Esacure[®] KIP EM (低聚-[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)-苯基]-丙酮], Lamberti, Aldizzate, 意大利)。也可以使用这些化合物的混合物。

[0110] 也可以使用极性溶剂,例如丙酮和异丙醇用于引入光引发剂。

[0111] 辐射固化有利地在 30 - 70°C 下进行,因为在较高的温度下易于增加(甲基)丙烯酸酯基团的转化度。这可以导致更好的耐受性能。然而,在 UV 固化期间必须考虑基材可能的热敏感性,因此对于某种涂层剂-基材组合的最佳固化条件将由本领域技术人员在简单的预先试验中确定。

[0112] 这里,引发自由基聚合的一个或多个辐射发射器可以是位置固定的,并且经涂覆

的基材通过合适的常规装置移动经过所述发射器,或者辐射发射器能够通过常规装置移动,使得在固化过程中经涂覆的基材是位置固定的。还可以例如在腔室内进行辐射,其中涂覆基材被引入腔室中,然后开动一定时间的辐射,并且在辐射之后将基材再次从腔室中取出。

[0113] 任选在惰性气体气氛下,即排除氧气的条件下进行固化,以防止自由基交联被氧气所抑制。

[0114] 替代辐射固化,也可以进行热自由基固化。水溶性过氧化物或非水溶性引发剂的水性乳液适合于此。这些自由基引发剂可以与促进剂以已知的方式组合。

[0115] 氧化固化在氧气条件下进行。在这种情况下,大气氧通常足够。

[0116] 为了氧化固化,可以将基材在 30℃—200℃下加热数小时以促进氧化交联。然而,氧化交联也在室温下进行。

[0117] 为了促进氧化交联,可以加入干燥剂,例如铅盐、钴盐、铁盐、锰盐和铜盐。

[0118] 可以根据本发明的水性可辐射固化的聚氨酯分散体通过常规技术施加于各种基材上,优选喷涂、辊涂、流涂、印刷、刮涂、浇注、刷涂和浸涂。

[0119] 基本上所有基材均可以用根据本发明的水性可辐射固化的聚氨酯分散体来上漆或涂覆。优选的基材选自矿物基底、木材,木质材料、家具、镶木地板、门、窗框、金属物体、塑料、纸、薄纸板、软木、矿物基材、纺织品或皮革。在此,它们适合作为底涂层和/或作为面漆。另外,根据本发明的水性可辐射固化聚氨酯分散体也可用于或用作粘合剂,例如用于接触粘合剂中,用于热活化的粘合剂中或用于层合粘合剂中。

[0120] 根据本发明的水性可辐射固化的聚氨酯分散体可以单独地使用但也可以在与其它分散体的粘结剂混合物中来使用。所述其它分散体可以是同样含有不饱和基团的分散体,例如含有不饱和的可聚合基团的基于聚酯、聚氨酯、聚环氧(甲基)丙烯酸酯、聚醚、聚酰胺、聚硅氧烷、聚碳酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚氨酯-聚丙烯酸酯和/或聚丙烯酸酯的分散体。

[0121] 在根据本发明的涂料体系中可以包含具有官能团如烷氧基硅烷基团、羟基和/或任选以封端形式存在的异氰酸酯基团的,基于聚酯、聚氨酯、聚醚、聚酰胺、聚乙炔基酯、聚乙炔基醚、聚硅氧烷、聚碳酸酯和/或聚丙烯酸酯的那些分散体。因此可以制备可通过两种不同的机理固化的双固化体系。

[0122] 同样对于双固化体系而言,此外可以将所谓的交联剂加入根据本发明的涂料体系。优选合适的是未封端的和/或封端的多异氰酸酯、聚氮杂环丙烷、聚碳二亚胺和蜜胺树脂。对于水性涂层剂,特别优选未封端的和/或封端的亲水化的多异氰酸酯。基于涂层剂的固体含量计,优选加入 ≤ 20 重量%,特别优选 ≤ 10 重量%的固体交联剂。

[0123] 在根据本发明的涂料体系中可以包含不具有官能团的基于聚酯、聚氨酯、聚醚、聚酰胺、聚硅氧烷、聚乙炔基醚、聚丁二烯类、聚异戊二烯类、氯化橡胶类、聚碳酸酯类、聚乙炔基酯类、聚氯乙炔类、聚丙烯酸酯类、聚氨酯-聚丙烯酸酯类、聚酯丙烯酸酯类、聚醚丙烯酸酯类、醇酸-、聚环氧化合物-或聚环氧(甲基)丙烯酸酯的分散体。由此可以减少交联密度的程度,交联密度影响物理干燥例如加快,或者可以进行弹性化或者粘附调节。

[0124] 基于蜜胺或脲的氨基交联剂树脂和/或具有游离或封端多异氰酸酯基团的多异氰酸酯也可以加入包含根据本发明的水性可辐射固化的聚氨酯丙烯酸酯的涂层剂中,所述

多异氰酸酯基于任选含有亲水化基团的具有氨基甲酸酯-、脲二酮-、亚氨基噁二噻二酮-、异氰脲酸酯-、缩二脲-和/或脲基甲酸酯结构的六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和/或甲苯基二异氰酸酯的多异氰酸酯。碳二亚胺或聚氮杂环丙烷也可以作为另外的交联剂。

[0125] 在漆技术中已知的粘结剂、辅助物质和添加剂,例如颜料、着色剂或消光剂,可以加入根据本发明的涂层剂或与根据本发明的涂层剂组合。这些是流动-和润湿添加剂、滑动添加剂、颜料包括金属效果颜料、填料、纳米颗粒、光保护剂颗粒,抗泛黄添加剂,增稠剂和用于降低表面张力的添加剂。

[0126] 根据本发明的涂层剂适合于膜的涂覆,其中在氧化干燥和 UV 固化之间发生涂膜的变形。

[0127] 根据本发明的涂层剂适合于用作木材-和塑料基材上的透明漆,其中在物理干燥之后的抗粘连性和在辐射固化之后的良好化学品耐受性是重要的。

[0128] 根据本发明的涂层剂特别适合于用于制备木材和塑料用的涂料的彩色配制品中。

[0129] 根据本发明的涂层剂最特别适合于用于制备木材和塑料用的涂料的彩色和黑色着色的配制品中。

[0130] 本发明同样提供涂层剂,其包含:基于聚氨酯丙烯酸酯的根据本发明的可辐射固化的水性分散体,以及基于氨基树脂、封端的多异氰酸酯、未封端的多异氰酸酯、聚氮杂环丙烷和/或聚碳二亚胺的交联剂,和/或一种或多种其它分散体。

[0131] 此外,本发明提供用根据本发明的涂层剂涂覆的基材。

实施例

[0132] NCO 含量在每一情形下根据 DIN 53185 通过滴定监测。

[0133] 聚氨酯分散体的固体含量根据 DIN 53216 在所有非挥发性组分蒸发后通过重力法测量。

[0134] 平均粒径通过激光相关光谱测定。

[0135] 流出时间根据 DIN 53211 借助于 4 mm DIN 杯测量。

[0136] OH 值的测定根据 DIN 53240 使用乙酸酐进行,和碘值的测定根据 DIN 53241-1 进行。

[0137] 室温是指 23°C。

[0138] 1) 基于不饱和油的聚酯

[0139] 将 3200 g 蓖麻油和 1600 g 大豆油以及 2.4 g 氢氧化锂称量到具有蒸馏装置的 5 l 反应器中。使氮气流 (5 l/h) 通过反应物。在 140 min 内加热至 240°C。在 240°C 下 7 h 后,使混合物冷却。OH 值: 109 mg KOH/g 物质,酸值: 3.2 mg KOH/g 物质,碘值: 97 mg I₂/100 g 物质。

[0140] 2) 可辐射固化的水性聚氨酯分散体的制备 (根据本发明)

[0141] 将 168.9 份双酚 A-二丙烯酸二环氧丙酯 AgiSyn® 1010 (AGI Corp., 台北,台湾),组分 A), 247.1 份聚酯 1), 组分 C), 32.0 份二羟甲基丙酸,组分 E), 323.1 份 4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷,组分 F), 和 0.7 份二月桂酸二丁基锡溶于 220 份丙酮中,并且在搅拌下在 60°C 下反应至最高 4.0 重量%的 NCO 含量。然后通过加入和搅拌 21.0 份三乙胺

进行中和,并且加入 78.6 份二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯 Ebecryl[®] 140 (Cytec Surface Specialties SA/NV, Drogenbos, 比利时),组分(ii)。在搅拌下将清澈溶液引入到 1230 份水中。随后,在搅拌下将 22.3 份乙二胺,组分 G),和 84.0 份水的混合物加入分散体。然后在轻微真空下从分散体中蒸馏除去丙酮。得到具有 37 重量%固体含量、18 秒流出时间、95 nm 平均粒径和 8.4 的 pH 值的可辐射固化的水性聚氨酯分散体 2)。

[0142] 3) 可辐射固化的水性聚氨酯分散体的制备(根据本发明)

[0143] 将 37.3 份双酚 A-二丙烯酸二环氧丙酯 AgiSyn[®] 1010 (AGI Corp., 台北,台湾),组分 A),120.7 份聚酯丙烯酸酯 AgiSyn[®] 720 (AGI Corp., 台北,台湾),组分 B),109.8 份聚酯 1),组分 C),8.2 份三羟甲基丙烷,组分 D),4.5 份 1,4-丁二醇,组分 D),22.1 份二羟甲基丙酸,组分 E),199.9 份 4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷,组分 F),和 0.6 份二月桂酸二丁基锡溶于 175 份丙酮中,并且在搅拌下使溶液在 60℃ 下反应至最高 1.9 重量%的 NCO 含量。然后通过加入和搅拌 15.2 份三乙胺进行中和。在搅拌下将清澈溶液引入 900 份水中。随后,在搅拌下将 8.1 份乙二胺,组分 G),和 24.0 份水的混合物加入分散体。然后在轻微真空下从分散体中蒸馏除去丙酮。得到具有 40 重量%固体含量、24 秒流出时间、146 nm 平均粒径和 8.8 的 pH 值的可辐射固化水性聚氨酯分散体 3)。

[0144] 4) 可辐射固化的水性聚氨酯分散体的制备(非根据本发明的)

[0145] 将 241.5 双酚 A-二丙烯酸二环氧丙酯 AgiSyn[®] 1010 (AGI Corp., 台北,台湾),组分 A),127.27 份聚酯 Desmophen[®] PE 170 HN (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国),组分 D),5.25 份新戊二醇,组分 D),31.98 份二羟甲基丙酸,组分 E),323.10 份 4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷,组分 F),和 0.7 份二月桂酸二丁基锡溶于 200 份丙酮中,并且在搅拌下使溶液在 50℃ 下反应至最高 3.7 重量%的 NCO 含量。将 80.50 份丙氧基化的三丙烯酸甘油酯 OTA 480 (Cytec Surface Specialties SA/NV, Drogenbos, 比利时),组分(ii),和 78.32 份二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯 Ebecryl[®] 140 (Cytec Surface Specialties SA/NV, Drogenbos, 比利时),组分(ii)的混合物加入到以该方式得到的溶液中并且搅拌。然后通过加入和搅拌 22.93 份三乙胺进行中和。在搅拌下将清澈溶液引入到 1150 份水中。随后,在搅拌下将 22.36 份乙二胺,组分 G),和 134.2 份水的混合物加入到分散体中。然后在轻微真空下从分散体中蒸馏除去丙酮。得到具有 40 重量%固体含量、34 秒流出时间、125 nm 平均粒径和 8.5 的 pH 值的可辐射固化水性聚氨酯分散体 4)。

[0146] 5) 制备 EP-A 1 914 253 的 a1),不饱和的用二环戊二烯改性的聚酯树脂

[0147] 将 42.47 份马来酸酐和 22.95 份二甘醇称量到具有电加热、内置蛇形冷凝管、电枢搅拌器、回流冷凝器、塔、玻璃桥和氮气入口或通流的不锈钢设备,用氮气惰性化并在使氮气溢出下以及利用放热反应条件下在 1 小时内加热至 150℃,并且在该温度下搅拌 1 小时以完成半酯的形成。在冷却至 140℃ 后,加入 16.45 份二环戊二烯并且将混合物保持在 140℃ 下 4 小时。随后,测量酸值 (205+/-5) 和 OH 值 (<15)。然后加入 5.95 份乙二醇、17.73 份二甘醇和 0.2 份甲基氢醌。将混合物如此加热至 190℃,使得塔顶温度升高不超过 105℃,并且保持在该温度直到通过酯化达到约 12 的酸值和 105 — 125 mg KOH/g 物质的羟值。在冷却至 150℃ 后,加入 0.1 份甲基氢醌和 0.03 份三甲基氢醌。然后将混合物进一步冷却至 55℃ 并且溶于丙酮中。得到用二环戊二烯改性的不饱和聚酯树脂 5) 的 71% 的溶液。

[0148] 6) 制备基于不饱和的、用二环戊二烯改性的聚酯树脂的可辐射固化的水性聚氨酯

分散体, EP-A 1 914 253 的实施例 2) (非根据本发明的)

[0149] 将 158.4 份实施例 5) 中制备的丙酮溶液、425.6 份聚酯丙烯酸酯 Laromer® PE 44 F (BASF AG, Ludwigshafen, 德国), 组分 B), 26.8 份二羟甲基丙酸, 组分 E), 50.4 份六亚甲基二异氰酸酯和 102.2 份异佛尔酮二异氰酸酯, 组分 F), 和 0.6 份二月桂酸二丁基锡溶于 180 份丙酮中, 并且在搅拌下使溶液在 50℃ 下反应至最高 1.6 重量%的 NCO 含量。将 20.2 份三乙胺加入以该方式得到的聚合物溶液并且搅拌。然后在搅拌下将清澈溶液引入 1100 份蒸馏水中, 并且将 10.2 份乙二胺, 组分 G), 和 31.0 份水的混合物加入到分散体中。在轻微真空下从分散体中蒸馏除去丙酮。得到不饱和的、包含用二环戊二烯改性的聚酯的聚氨酯分散体 6), 其具有 40 重量%固体含量、27 秒流出时间、约 112 nm 的平均粒径和 8.1 的 pH 值。

[0150] 表 1: 彩色着色体系的配制品

[0151]

	黄色着色清漆[A-1]和 红色着色清漆[A-2], 没有干燥剂, (重量份)	黄色着色清漆[A-3]和 红色着色清漆[A-4], 有干燥剂, (重量份)
UV 分散体 ¹	100.0	100.0
BYK® 093 ²	0.4	0.4
BYK® 346 ³	0.3	0.3
Borchi® Oxy Coat ⁴	-	0.1
Acematt® TS 100 ⁵	0.5	0.5
Aquamatt® 208 ⁶	2.0	2.0
Irgacure® 5007	0.5	0.5
Irgacure® 819 DW ⁸	1.0	1.0
Tafigel® PU 50 ⁹	1.6	1.6
颜料 Xfast® (黄色或红色) ¹⁰	5.9	5.9
水	11.2	11.2
总计	123.4	123.5

[0152] ¹用水 / 丁二醇 = 1/1 调整至 35% 固体

[0153] ²得自 BYK, Wesel, 德国的基于聚硅氧烷的消泡剂

[0154] ³得自 BYK, Wesel, 德国的基于聚醚改性的羟基官能的聚二甲基硅氧烷的流平剂

[0155] ⁴得自 OMG Borchers GmbH, Langenfeld, 德国的基于铁的用于氧化干燥的干燥剂

[0156] ⁵得自 Evonik Industries AG, Essen, 德国的基于二氧化硅的消光剂

[0157] ⁶得自 BYK, Wesel, 德国的聚乙烯蜡的水性分散体

[0158] ⁷得自 Ciba, Lampertheim, 德国的二苯甲酮和 (1- 羟基环己基) 苯基甲酮的混合物

[0159] ⁸得自 Ciba, Lampertheim, 德国的苯基 - 双 - (2, 4, 6- 三甲基苯甲酰基) 氧化膦

[0160] ⁹得自 Münzing Chemie GmbH, Heilbronn, 德国的基于聚氨酯的增稠剂

[0161] ¹⁰黄色颜料: Xfast® 黄色 1256 (芳基化物黄), 红色颜料: Xfast® 红 3860 (二酮基吡咯并吡咯), 得自 BASF SE, Ludwigshafen, 德国。

[0162] 表 2: 彩色着色体系的施涂 - 和固化条件

[0163]

基材
通过刮涂施涂
热干燥
辐射固化

着色清漆
[A-1]、[A-2]、[A-3]、[A-4]
木材
刮刀, 2 x 150 μm , 湿膜
10 min, 50 $^{\circ}\text{C}$
3 m/min (Ga + Hg), 80 W

[0164] 在用于水蒸发的热干燥以后, 实施例 2、3 和 4 的涂料非常防粘, 即能够将手指压在涂料上而不留下压痕。得自实施例 6 的涂层仍然些微粘结并且相应地对灰尘或者机械破坏敏感。在辐射固化后, 将涂覆的基材在室温下储存三天并且然后进行检验。在室温下三天期间, 通过大气氧进行氧化固化。

[0165] 表 3: 辐射固化后 1h, 氧化固化前, 没有干燥剂的黄色着色的清漆 [A-1] 的使用测试数据

[0166] 使用测试¹¹

[0167]

UV 分散	实施例 2	实施例 3	实施例 4 (比较)	实施例 6 (EP-A 1 914 253)
耐水性, 16 h	4	4	4	3
耐咖啡性, 16 h	3	3	4	3
耐红酒性, 16 h	3	3	4	3
耐乙醇/水(50 %)性, 6 h	3	3	3	1
耐乙醇/水(50 %)性, 16 h	3	3	3	1

[0168] ¹¹ 耐受性在暴露后通过视觉观察评价 (持续时间以小时计)。

[0169] 等级 5: 没有可见的变化 (没有破坏)。

[0170] 等级 4: 光泽或色调轻微变化, 只有在测试表面中的光源反射在标记上或很接近于标记并且直接反射到观察者的眼睛才可见, 或者刚好检测到一些刚好可辨别的确定的标记 (可辨别的溶胀环, 或者用指甲没有检测到软化)。

[0171] 等级 3: 从多个视角看见轻微标记, 例如刚好可辨别的几乎完整的圆或者圆形区域 (可辨别的溶胀环, 或者可检测的指甲刮痕)。

[0172] 等级 2: 严重标记, 但表面结构大部分未变化 (闭合的溶胀环, 可检测的刮痕)。

[0173] 等级 1: 严重标记, 但表面结构大部分未变化, 标记可以刮擦最深到基材。

[0174] 为了氧化固化, 将涂料在室温储存三天。

[0175] 表 4: 辐射固化和氧化固化后, 没有干燥剂的黄色着色清漆 [A-1] 的使用测试数据

[0176] 使用测试¹²

[0177]

UV 分散	实施例 2	实施例 3	实施例 4 (比较)	实施例 6 (EP-A 1 914 253)
耐水性, 16 h	4	4	4	3
耐咖啡性, 16 h	5	5	5	3
耐红酒性, 16 h	5	4	4	3
耐乙醇/水(50 %)性, 6 h	4	3	3	1
耐乙醇/水(50 %)性, 16 h	4	3	3	1

[0178] ¹² 参见脚注 11, 表 3。

[0179] 表 5: 辐射固化和氧化固化后, 没有干燥剂的黄色着色清漆 [A-3] 的使用测试数据

[0180] 使用测试 ¹³

[0181]

UV 分散	实施例 2	实施例 3	实施例 4 (比较)	实施例 6 (EP-A 1 914 253)
耐水性, 16 h	5	5	4	3
耐咖啡性, 16 h	5	5	5	3
耐红酒性, 16 h	5	5	4	3
耐乙醇/水(50 %)性, 6 h	5	4	3	1
耐乙醇/水(50 %)性, 16 h	4	3	3	1

[0182] ¹³ 参见脚注 11, 表 3。

[0183] 表 6: 辐射固化和氧化固化后, 没有干燥剂的红色着色清漆 [A-2] 的使用测试数据

[0184] 使用测试 ¹⁴

[0185]

UV 分散	实施例 2	实施例 3	实施例 4 (比较)	实施例 6 (EP-A 1 914 253)
耐水性, 16 h	4	4	4	3
耐咖啡性, 16 h	5	5	5	3
耐红酒性, 16 h	5	4	4	3
耐乙醇/水(50 %)性, 6 h	4	3	3	1
耐乙醇/水(50 %)性, 16 h	3	3	3	1

[0186] ¹⁴ 参见脚注 11, 表 3。

[0187] 表 7: 辐射固化和氧化固化后, 没有干燥剂的红色清漆 [A-4] 的使用试验数据

[0188] 使用试验¹⁵

[0189]

UV 分散	实施例 2	实施例 3	实施例 4 (比较)	实施例 6 (EP-A 1 914 253)
耐水性, 16 h	5	5	4	3
耐咖啡性, 16 h	5	5	5	3
耐红酒性, 16 h	5	5	4	3
耐乙醇/水(50 %)性, 6 h	5	4	3	1
耐乙醇/水(50 %)性, 16 h	5	3	3	1

[0190] ¹⁵参见脚注 11, 表 3。

[0191] 表 3 显示出在辐射固化后即刻的化学耐受性。在该时间点下几乎没有进行氧化固化。根据本发明的实施例 1 和 2 的涂层已经具有十分好的耐受性并且位于比较例 4 的水平。从经验看, 得自完全氧化干燥的体系的涂层, 例如得自醇酸树脂或基于醇酸树脂的水性聚氨酯分散体的那些在该时间点仍然非常软, 因此不用这些体系进行机械和化学耐受性的测试。

[0192] 用根据本发明的粘合剂涂覆的基材已经可以组装并且随后在储存期间或在运输期间进一步氧化固化。

[0193] 在辐射固化后在室温下进行三天的氧化固化的效果示于表 4—7 中。在没有干燥剂的黄色和红色清漆 (表 4 和 6) 中, 根据本发明的实施例 2 和 3 表现出比比较例 4 和 6 更好的耐受性。这在水 / 乙醇 (50%) 的情形中变得特别明显。再次着重强调, 实施例 4 虽然基于聚环氧丙烯酸酯, 但没有包含含不饱和脂肪酸的聚酯。如实施例 2 和 3 中的聚环氧丙烯酸酯和包含不饱和脂肪酸的聚酯的组合的优点由此变得明显。

[0194] 通过加入干燥剂 (表 5 和 7), 实施例 2 和 3 的耐受性变得还更好, 而在实施例 4 和 6 中没有观察到改进, 因为它们不含可氧化固化的基团。干燥剂的加入促进了氧化固化。没有干燥剂的涂料将在更长时间内达到类似地好的结果。

[0195] 同样变得明显的是, 实施例 2 中更高的芳族聚环氧丙烯酸酯和包含不饱和脂肪酸的聚酯的比例导致与实施例 3 相比更好的耐受性。