



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102245658 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 16

(21) 申请号 200980149870. 2

(22) 申请日 2009. 12. 11

(30) 优先权数据

0822674. 8 2008. 12. 12 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 06. 13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/067001 2009. 12. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02010/066902 EN 2010. 06. 17

(71) 申请人 树脂核动力工业有限公司

地址 荷兰贝亨奥普佐姆

(72) 发明人 D·E·P·梅斯塔赫

A·J·范德赞德-德马特拉尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 彭立兵 林柏楠

(51) Int. Cl.

C08F 283/00 (2006. 01)

C08F 290/06 (2006. 01)

C08F 290/14 (2006. 01)

C08L 51/08 (2006. 01)

C09D 151/08 (2006. 01)

C09J 151/08 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

可交联聚合物粘合剂

(57) 摘要

本发明涉及一种可交联聚合物粘合剂,其包含聚氨酯大单体和接枝在其上的乙烯基聚合物,其中所述大单体通过以下的反应制备:I 单体(I),其包含 2 个或更多的羟基官能团,II 单体(II),其包含 2 个或更多的异氰酸酯官能团,III 稳定单体(III),其包含离子和/或非离子的稳定基团,IV 接枝单体(IV),其仅具有一个与单体 I 或 II 反应的基团和一个乙烯基团,V 链终止单体(V),其仅具有一个与单体 I 或 II 反应的基团,其中至少 30 摩尔%的大单体仅具有一个接枝单体 IV,且小于 50 摩尔%的大单体具有两个或更多的接枝单体 IV,其中所述乙烯基聚合物与接枝单体 IV 的乙烯基团连接,并且其中所述乙烯基聚合物和/或大单体包含可交联基团。本发明进一步涉及一种含水分散体,其包含所述粘合剂,以及制备所述可交联聚合物粘合剂和含水分散体的方法。所述可交联聚合物粘合剂可用于生产涂料组合物或胶粘剂。

1. 一种可交联聚合物粘合剂,其包含聚氨酯大单体和接枝在其上的乙烯基聚合物,其中所述大单体通过以下的反应制备:

I 单体 (I),其包含 2 个或更多个的羟基官能团,

II 单体 (II),其包含 2 个或更多个的异氰酸酯官能团,

III 稳定单体 (III),其包含离子和 / 或非离子的稳定基团,

IV 接枝单体 (IV),其仅具有一个与单体 I 或 II 反应的基团和一个乙烯基团,

V 链终止单体 (V),其仅具有一个与单体 I 或 II 反应的基团,

其中至少 30 摩尔%的大单体仅具有一个接枝单体 IV,且小于 50 摩尔%的大单体具有两个或更多个的接枝单体 IV,其中所述乙烯基聚合物与接枝单体 IV 的乙烯基团连接,并且其中所述乙烯基聚合物和 / 或大单体包含可交联基团。

2. 权利要求 1 的粘合剂,其中聚氨酯大单体为直链的,且单体 (I) 包含 2 个羟基官能团,单体 (II) 包含 2 个异氰酸酯官能团。

3. 权利要求 1 或 2 的粘合剂,其中所述单体 IV 与单体 V 的摩尔量比例为 0.5 : 1 至 2 : 1,优选 0.75 : 1 至 1.25 : 1。

4. 权利要求 1 至 3 中任一项的粘合剂,其中大单体的重平均分子量为至少 3,000,优选最高为 50,000gr/mol (通过 GPC 测定)。

5. 权利要求 1 至 4 中任一项的粘合剂,其中单体 II 的存在量优选提供相对于单体 I 和 III 中的异氰酸酯反应性基团摩尔过量的异氰酸酯基团,优选存在量足以形成异氰酸酯封端的大单体,且其中单体 IV 和 V 仅包含一个异氰酸酯反应性基团。

6. 权利要求 1 至 5 中任一项的粘合剂,其中具有 2 个或更多个接枝单体的大单体的数量最多为 35 摩尔%,优选最多 30 摩尔%,不具有接枝单体的大单体的数量最多为 35 摩尔%,优选最多 30 摩尔%,且仅具有 1 个接枝单体的大单体的数量在 20 摩尔%至 80 摩尔%之间,优选 40 摩尔%至 60 摩尔%之间。

7. 权利要求 1 至 6 中任一项的粘合剂,其中链终止剂 V 是包含 4 至 22 个碳原子的脂肪族单醇。

8. 权利要求 1 至 7 中任一项的粘合剂,其中二醇单体是聚酯二醇或聚己内酯多元醇

9. 权利要求 1 至 8 中任一项的粘合剂,其中可交联基团是羰基官能团。

10. 一种含水分散体,其包含权利要求 1 至 9 中任一项的粘合剂,进一步包含另外的交联剂。

11. 一种用于生产权利要求 1 至 10 中任一项的粘合剂的方法,其包含以下步骤:

1) 通过以下的反应形成大单体;

I 单体 (I),其包含 2 个或更多个的羟基官能团,

II 单体 (II),其包含 2 个或更多个的异氰酸酯官能团,

III 稳定单体 (III),其包含离子和 / 或非离子的稳定基团,

IV 接枝单体 (IV),其仅具有一个与单体 I 或 II 反应的基团和一个乙烯基团,

V 链终止单体 (V),其仅具有一个与单体 I 或 II 反应的基团,

其中,选择单醇链终止单体 V 与接枝组分 IV 的相对量,从而使至少 30 摩尔%的大单体仅具有一个接枝单体 IV,且小于 50 摩尔%的大单体具有两个或更多个的接枝单体 IV;

2) 在步骤 1 之前、期间或之后添加乙烯基单体,且优选添加抑制剂;

- 3) 任选地中和所得的反应产物,
 - 4) 在水中乳化所得的反应产物;
 - 5) 在乳化后,添加自由基起始剂以反应乙烯基单体,
- 其中所述乙烯基聚合物和 / 或大单体包含可交联基团。

12. 权利要求 11 的方法,其中步骤 1 中形成的大单体的至少 50% 仅具有 1 个接枝单体 IV。

13. 权利要求 11 或 12 的方法,其中使用步骤 2 的乙烯基单体和 / 或单醇单体 V 作为反应溶剂进行反应步骤 1,优选不使用其它溶剂。

14. 权利要求 11 至 13 中任一项的方法,其中步骤 2 中的乙烯基单体作为具有不同乙烯基单体组成的至少两个部分添加。

15. 权利要求 14 的方法,其中在步骤 1 中形成大单体之前及之后添加乙烯基单体。

16. 一种涂料组合物,其包含权利要求 1 至 9 中任一项的粘合剂或权利要求 10 的含水分散体。

17. 权利要求 1 至 9 中任一项的粘合剂或权利要求 10 的含水分散体的用途,用于生产涂料组合物或胶粘剂。

可交联聚合物粘合剂

[0001] 本发明涉及含有聚氨酯大单体且其上可接枝乙烯基聚合物的可交联聚合物粘合剂,涉及含有所述可交联聚合物粘合剂的水分散体以及涉及所述可交联聚合物粘合剂和所述其水分散体的制造方法。可交联聚合物粘合剂可被用做涂料组合物或胶粘剂。

[0002] 最近在有机溶剂排放上的立法改变导致人们对工业应用的水基涂料系统越来越感兴趣。在涂料的装饰性比涂料的保护性更重要的场合里,水基涂料系统已经使用了很长时间了。被用作粘合剂的含水聚合物分散体更常见的是通过乳液聚合方法所制得的丙烯酸聚合物。乳液聚合方法的概述可见于 E. W. Duck, Encyclopedia of Polymer Science and Technology (JohnWiley&Sons, Inc. :1966), Vol. 5, pp. 801-859。常规乳液聚合方法的一个缺陷在于在这个方法中必须使用大量的表面活性剂。在乳液聚合中,表面活性剂起到很多作用,包括溶解疏水单体、决定所形成的分散颗粒的数量和大小、在颗粒生长时提供分散稳定性,并在聚合后处理过程中提供分散稳定性。用于乳化聚合的表面活性剂典型例子是阴离子表面活性剂如脂肪酸皂、羧酸烷基酯、硫酸烷基酯及磺酸烷基酯;非离子型表面活性剂如用于改善冻结-解冻和剪切稳定性的乙氧化烷基苯酚或脂肪酸;以及阳离子表面活性剂如胺、腈,和由于不相容问题很少使用其他氮碱类。通常将阴离子表面活性剂组合使用或阴离子与非离子型表面活性剂组合使用来提供改进的稳定性。

[0003] 当所得到的聚合分散体被用于成膜组合物如涂料、印刷油墨、胶粘剂等时,在乳液聚合中使用表面活性剂会导致大量的问题。由于常规表面活性剂或乳化剂对水高度敏感,它们给从聚合分散体所形成的膜赋予很差的耐水性。此外对聚合物来说,常规表面活性剂或乳化剂通常起到增塑剂的作用,导致聚合膜硬度下降。另一个潜在的问题是表面活性剂分子有迁移到聚合物/空气或聚合物/基质界面的趋势,经常导致有害的效果如恶化感官特性,例如失去光泽、表面浑浊、失去粘性等。

[0004] 现有技术中已知在稳定聚合物存在下的无表面活性剂乳液聚合反应。美国专利 4151143 中公开了无表面活性剂乳液聚合反应,其中含有常规羧基的聚合物被中和和乳化于水中。第二阶段聚合物在乳化的第一种聚合物存在下制得。同样其他稳定聚合物例如可水减量 (reduce) 的聚氨酯的使用已经在例如 US 4820762 中有所描述。

[0005] 上面所提及的方法的一个缺点是在稳定聚合物和主体聚合物之间出现相分离,损失了最终应用的性能。克服这个问题的一个已知方法是使用一种含有可以参与自由基聚合过程的基团(如烯不饱和基团或硫醇基团)的稳定聚合物。已经有人提出将稳定聚合物共价连接到丙烯酸聚合物的各种方法。

[0006] EP 0 167 188 描述了具有不饱和端基的低聚聚氨酯的合成。这些低聚聚氨酯被乳化在水中,并且加入自由基引发剂以聚合端基双键。

[0007] EP 0 522 419 描述了聚氨酯-丙烯酸复合物分散体。低聚聚氨酯拥有多个作为侧链的和任选的烯不饱和基团。EP 0 522 420 描述可交联聚氨酯-丙烯酸复合物的生产方法,这里羰基官能单体被引入到聚合物的丙烯酸部分。将多酰肼添加到聚合物中以影响交联。在这两个出版物中,膜形成中出现的问题导致从胶粘剂制得的膜机械强度和隔离性能的不足。

[0008] 最近 H. J. Adler 等人 (Progress in Organic Coatings 43 (2001) 251-257) 描述一种聚氨酯稳定剂新种类, 其中大约 50% 的聚合物含有一个甲基丙烯酰基和一个十二烷端基以及羧酸基。由于这些聚合物的两性特性, 在水性介质中它们可以形成胶束, 由此适于在乳化聚合过程中起到稳定剂的作用。

[0009] 现在本发明人已经发现这些稳定剂适用于含羰基官能单体的烯不饱和单体乳化聚合中。这些粘合剂可在室温下与可以对羰基官能团共反应的化合物进行交联以获得能很好聚结并表现出用于涂料及印刷油墨应用所要求性能的膜。

[0010] 美国专利 5623016 描述了一种含水交联粘合剂, 它含有聚氨酯大单体且其上接枝有乙烯基聚合物, 其中大单体是将多羟基化合物、多异氰酸酯、乙烯基单体和含有亲水基团的亲水单体反应以形成含有乙烯基的聚氨酯大单体 (其具有用乙烯基聚合物接枝的乙烯基端基) 所制得的。乙烯基聚合物含有乙烯基单体, 其具有一个或多个与多酰肼交联的羰基。这个方法的缺点是所得到的产物具有相对差的成膜性能, 举例来说, 相对低的硬度和差的化学耐受性能。

[0011] Hirose 在 "Organic coatings 41 (1979) 157-169" 中描述了一种可交联粘合剂, 其含有聚氨酯大单体且其上接枝了乙烯基聚合物, 其中乙烯基聚合物含有具有用于此后与多酰肼交联的羰基的单体。在 Hirose 的描述中, 大单体是在 N-甲基吡咯烷酮和乙酸乙酯 (作为溶剂) 的存在下, 将聚己内酯多元醇、聚酯多元醇、二羟甲基丙酸进行反应所制得的。在加入异佛尔酮二异氰酸酯后, 得到聚氨酯大单体, 此后加入少量的甲基丙烯酸羟基乙酯以提供用于此后与乙烯基聚合物接枝的乙烯基团。随后进一步添加乙酸乙酯溶剂和乙烯基单体到这样形成的溶液中并反应生成粘合剂物质。在真空下通过蒸馏将有机溶剂, 特别是乙酸乙酯, 除去。将所得到的粘合剂添加到水中以制成水基分散体。

[0012] Hirose 所描述的方法及所得到的产物, 其缺点是必须将溶剂除去但不能完全除去, 由此影响到所得粘合剂的性能。尤其是用于溶解二羟甲基丙酸的 N-甲基吡咯烷酮不能从粘合剂中除去。Hirose 所描述的粘合剂的另一个缺点是作为涂料, 粘合剂的性能相对差一些。包含 Hirose 的粘合剂的涂料, 其化学耐受性和机械性能不够。据信这是由于乙烯基聚合物到聚氨酯大单体上接枝相对差, 导致相对低数量的乙烯基官能接枝单体。对 Hirose 方法来说, 少量的接枝单体是必须的, 以防止在制备粘合剂的过程中发生交联。

[0013] 因此, 存在着提供含水的可交联聚合物粘合剂的需要, 其克服了至少上述缺陷之一, 特别是在作为涂料应用时具有改进的成膜性质和 / 或良好的化学耐受性和 / 或良好的机械性质。

[0014] 本发明的上述目标通过可交联粘合剂实现, 所述可交联粘合剂包含聚氨酯大单体和接枝在其上的乙烯基聚合物, 其中所述大单体通过以下的反应制备:

[0015] I 单体 (I), 其包含 2 个或更多的羟基官能团,

[0016] II 单体 (II), 其包含 2 个或更多的异氰酸酯官能团,

[0017] III 稳定单体 (III), 其包含离子和 / 或非离子的稳定基团,

[0018] IV 接枝单体 (IV), 其仅具有一个与单体 I 或 II 反应的基团和一个乙烯基团,

[0019] V 链终止单体 (V), 其仅具有一个与单体 I 或 II 反应的基团,

[0020] 其中至少 30 摩尔%的大单体仅具有一个接枝单体 IV, 且小于 50 摩尔%的大单体具有两个或更多的接枝单体 IV, 其中所述乙烯基聚合物与接枝单体 IV 的乙烯基团连接,

并且其中所述乙烯基聚合物和 / 或大单体包含可交联基团。

[0021] 如以下实施例所示, 本发明人发现所述可交联聚合物粘合剂提供了多个优点, 特别是在作为涂料应用时具有改进的成膜性质、良好的化学耐受性和 / 或良好的机械性质。

具体实施方式

[0022] 粘合剂聚合物中的聚氨酯大单体优选为直链的, 且单体 (I) 包含 2 个羟基官能团, 单体 (II) 包含 2 个异氰酸酯官能团。直链大单体的优点是获得了更好的成膜性。聚氨酯大单体不仅充当乙烯基聚合物部分的加聚反应中的稳定剂, 而且还是粘合剂组合物的必要组分。粘合剂中聚氨酯大单体的量可在 5 重量%至 95 重量%之间的范围, 更优选 20 重量%至 70 重量%, 更优选 30 重量%至 60 重量% (相对于聚氨酯和乙烯基聚合物的重量)。原则上, 大单体的分子量也可在宽范围之间变化, 但分子量不应太高以至于不能获得操作可接受的粘度, 以及涂料中可接受的流动性。另一方面, 分子量不应过低以至于不能获得可接受的涂料性质, 如机械和化学耐受性。因此, 优选重平均分子量为至少 3,000 且最高为 50,000gr/mol。考虑到乳液聚合中的稳定能力, 大单体优选具有至少 3,000 的分子量, 更优选至少 3500, 更优选至少 4000gr/mol, 且优选最高 50,000, 更优选最高 40,000, 更优选最高 35,000, 且最优选最高 30,000gr/mol (通过 GPC 测定的重均分子量)。

[0023] 在聚合物粘合剂中, 单体 II 的存在量优选提供相对于单体 I 和 III 中的异氰酸酯反应性基团摩尔过量的异氰酸酯基团, 优选存在量足以形成异氰酸酯封端的大单体, 且其中单体 IV 和 V 仅包含一个异氰酸酯反应性基团。优选的异氰酸酯反应性基团是羟基基团和胺基团。优选单体 IV 和 V 中的异氰酸酯反应性基团的摩尔量等于或大于异氰酸酯基团的量。一个可能但次优选的另外的选择是单体 I 的存在量优选提供相对于单体 I 和 II 中的异氰酸酯反应性基团摩尔过量的羟基官能团, 优选存在量足以形成羟基封端的大单体, 且其中单体 IV 和 V 仅包含一个羟基反应性基团, 优选异氰酸酯。

[0024] 本发明还涉及制造本发明粘合剂的方法, 其包括以下步骤:

[0025] 1) 通过以下的反应形成大单体;

[0026] I 单体 (I), 其包含 2 个或多个的羟基官能团,

[0027] II 单体 (II), 其包含 2 个或多个的异氰酸酯官能团,

[0028] III 稳定单体 (III), 其包含离子和 / 或非离子的稳定基团,

[0029] IV 接枝单体 (IV), 其仅具有一个与单体 I 或 II 反应的基团和一个乙烯基团,

[0030] V 链终止单体 (V), 其仅具有一个与单体 I 或 II 反应的基团,

[0031] 其中, 选择单醇链终止单体 V 与接枝组分 IV 的相对量, 从而使至少 30 摩尔%的大单体仅具有一个接枝单体 IV, 且小于 50 摩尔%的大单体具有两个或更多个的接枝单体 IV;

[0032] 2) 在步骤 1 之前、期间或之后添加乙烯基单体, 且优选添加抑制剂;

[0033] 3) 任选地中和所得的反应产物,

[0034] 4) 在水中乳化所得的反应产物;

[0035] 5) 在乳化后, 添加自由基起始剂以反应乙烯基单体,

[0036] 其中所述乙烯基聚合物和 / 或大单体包含可交联基团。

[0037] 在大单体的生产过程中, 具有 0、1 和 2 或多个接枝单体 IV 的大单体均存在。这

些大单体的相对量取决于统计法,因此,以特别依赖于单体 IV 和 V 的摩尔比例的统计分布存在。为了获得粘合剂的有利性质,特别是具有 0 个可接枝乙烯基团的大单体的低百分比,具有 2 个或更多个可接枝乙烯基团的大单体的低百分比,和仅具有一个可接枝乙烯基团的大单体的高百分比,单体 IV 与单体 V 的摩尔量比例最优选地选自接近 1,所以优选 0.5 : 1 至 2 : 1,更优选 0.75 : 1 至 1.25 : 1,更优选 0.9 : 1 至 1.1 : 1。这样,具有 2 个或更多个接枝单体的大单体的数量最多为 35 摩尔%,优选最多 30 摩尔%,不具有接枝单体的大单体的数量最多为 35 摩尔%,优选最多 30 摩尔%,且仅具有 1 个接枝单体的大单体的数量在 20 摩尔%至 80 摩尔%之间,优选 40 摩尔%至 60 摩尔%之间,优选大于 50 摩尔%。

[0038] 在所述方法中,步骤 2 的乙烯基单体可在一个步骤中添加,或者作为具有不同乙烯基单体组成的至少两个部分添加。优选使用步骤 2 的乙烯基单体和 / 或单醇单体 V 作为反应溶剂进行反应步骤 1,优选不使用其它溶剂。在这种情况下,不需要除去溶剂的步骤。在这种情况下,可在步骤 1 中形成大单体之前及之后添加乙烯基单体。

[0039] 包含 2 个或更多个羟基官能团的单体 (I) 主要选自,例如聚醚多元醇,聚酯多元醇、羟基聚酯酰胺多元醇、聚碳酸酯多元醇和聚烯烃多元醇。除了聚合多元醇之外,还可使用低分子量二醇,例如乙二醇本身、二乙二醇或三乙二醇、1,2- 丙二醇或 1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、新戊二醇、己-1,6- 二醇、环己烷二甲醇、2,2- 双 (4' - 羟基环己基) 丙烷。也可使用不同多元醇单体的混合物。优选的二醇单体 (I) 是聚酯二醇或聚己内酯多元醇。这些多元醇可具有 500 至 6000 的数均分子量,优选 600 至 4000。

[0040] 可作为聚醚多元醇的实例为聚乙二醇、聚丙二醇、其共聚物和聚四亚甲基二醇。优选具有 400 至 5000 数均分子量的聚四亚甲基二醇。

[0041] 聚酯多元醇通常通过聚羧酸或其酐与有机多羟基化合物的酯化制备。聚羧酸和多羟基化合物可以是脂肪族、芳香族或混合的脂肪族 / 芳香族。适合的多羟基化合物为烷撑二醇,例如乙二醇、1,2- 丙二醇和 1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、新戊二醇、己-1,6- 二醇、环己烷二甲醇、2,2- 双 (4' - 羟基环己基) 丙烷,和多元醇,例如三羟基烷基链烷烃 (例如,三羟基甲基丙烷) 或四羟基烷基链烷烃 (例如,季戊四醇)。可也使用适合酯化的其它多羟基化合物。

[0042] 可用于聚酯多元醇的合成多羧酸为,例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸、琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、马来酸、戊二酸、六氯庚烷二羧酸、四氯邻苯二甲酸、偏苯三酸和均苯四酸。在其存在的情况下,也可使用其酐代替这些酸。也可使用二聚和三聚脂肪酸作为多羧酸。可也使用适合酯化的其它多羧酸。

[0043] 其它适合的羟基聚酯多元醇衍生自多内酯,其可通过例如 ϵ - 己内酯与多元醇的反应获得。适合与内酯反应多元醇的实例为乙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇和二羟基甲基环己烷。也可使用二羟基甲基丙酸和 ϵ - 己内酯的缩聚产物作为二醇。

[0044] 聚酯酰胺多元醇衍生自例如作为与多羟基化合物的混合物的多羧酸和氨基醇。适合的多羧酸和多羟基化合物描述于 (A2),适合的氨基醇的实例为乙醇胺和单异丙醇胺。也可使用其它适合的氨基醇。

[0045] 多碳酸酯多元醇可通过多元醇例如 1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,4- 双羟基甲基环己烷、2,2- 双 (4' - 羟基环己基) 丙烷和新戊二醇,与二碳酸酯,例如碳酸二甲基、二乙基或二苯基酯,或与光气的反应制备。也可使用此类多元

醇的混合物。

[0046] 多元醇通常衍生自,例如寡聚和聚烯烃,优选具有至少两个末端羟基基团,并且优选 α , ω -二羟基聚丁二烯。

[0047] 同样适合的其它二羟基化合物特别是聚缩醛、聚硅氧烷和醇酸树脂等。

[0048] 包含 2 个或更多个异氰酸酯官能团的单体 (II) 可以是聚氨酯化学中常用的任何多异氰酸酯。适合的多异氰酸酯的实例包括:三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、1,5-二异氰酸-2-甲基戊烷、1,12-二异氰酸十二烷、亚丙基二异氰酸酯、亚乙基二异氰酸酯、2,3-二甲基亚乙基二异氰酸酯、1-甲基三亚甲基二异氰酸酯、1,3-亚环戊基二异氰酸酯、1,4-亚环己基二异氰酸酯、1,2-亚环己基二异氰酸酯、1,3-亚苯基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-亚甲苯基二异氰酸酯、2,6-亚甲苯基二异氰酸酯、4,4'-亚联苯基二异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯、1,4-亚萘基二异氰酸酯、1-异氰酸甲基-5-异氰酸-1,3,3-三甲基环己烷、双(4-异氰酸环己基)甲烷、2,2-双(4'-异氰酸环己基)丙烷、4,4'-二异氰酸二苯基醚、2,3-双(8-异氰酸辛基)-4-辛基-5-己基环己烯和四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯。也可使用此类二异氰酸酯的混合物。

[0049] 单体 I 和 II 可包含交联官能度,优选在干燥粘合剂组合物时给出交联能力的羰基基团。适合的单体在本领域是已知的。

[0050] 为了获得最终分散体的良好胶体稳定性,聚氨酯大单体优选包含由稳定单体 III 形成的亲水部分,和任选地由单体 I 和 / 或链终止单体 V 形成的亲水部分。可能的离子和 / 或非离子稳定单体 III 是具有亲水部分,如羧基基团、叔胺基团或聚氧乙烯基团和至少一个,优选两个能够与单体 I 或 II 反应的基团的单体。优选所述离子和 / 或非离子稳定单体 (III) 包含与异氰酸酯反应的至少一个官能团,例如羟基、氨基或巯基基团。优选,包含 2 个异氰酸酯反应性基团的单体 III,从而使所述单体能够构成聚氨酯链,优选包含离子基团和 / 或非离子稳定基团的二醇。

[0051] 适合的离子稳定基团为羧基、膦酰基或磺基基团。此类单体的实例为二羟基丙酸、二羟甲基丁酸、二羟甲基丙酸、二羟基乙基丙酸、二羟甲基丁酸、2,2-二羟基琥珀酸、酒石酸、二羟基酒石酸、二羟基马来酸、二羟基苯甲酸、3-羟基-2-羟基甲基丙磺酸和 1,4-二羟基丁磺酸。可以使用叔胺,例如,如三甲胺、三乙胺、二甲基苯胺、二乙基苯胺或三苯胺,在反应前中和这些单体,以避免酸基团与异氰酸酯反应。任选地,可以不中和酸基团,直至将其并入到聚氨酯大单体之后。稳定基团还可以是阳离子或生成阳离子的基团,例如(取代的)铵或氨基基团。

[0052] 适合的非离子稳定基团是聚氧烯基基团,例如,聚乙二醇或聚丙二醇,或混合的聚亚乙基氧基亚丙基氧基基团或聚噁唑啉基团,或烷氧基化三羟甲基丙烷,如来自 Perstorp 的 Y-mer N120 产品,乙氧化乙醇胺。适合单体的其他实例为以下的反应产物,即包含具有不同反应性的基团的二异氰酸酯(表现出异氰酸酯官能性),与聚亚烷基二醇,随后通过此异氰酸酯与二烷醇胺例如二乙醇胺反应。

[0053] 接枝单体 (IV) 仅具有一个与单体 I 或 II 反应的基团和一个乙烯基团。接枝单体 IV 充当聚氨酯形成中的链终止剂,产生具有用于与乙烯基聚合物接枝的末端接枝官能团的大单体。乙烯基团可被任选地带有杂原子如氧或氮的其它(芳)烷基或芳基取代或没有取

代。

[0054] 单体 IV 的实例为单乙烯基单羟基化合物,例如丙烯酸或甲基丙烯酸的羟基官能酯,羟乙基甲基丙烯酸酯、羟乙基丙烯酸酯、羟丙基丙烯酸酯、羟丙基甲基丙烯酸酯、羟丁基丙烯酸酯等。还可使用羟基官能单体与环氧乙烷或环氧丙烷的加合物。此外,还可使用具有潜在羟基基团的单体,例如缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯。

[0055] 可也使用其它适合的单乙烯基单羟基化合物。其它实例为含氨基的(甲基)丙烯酸酯、单环氧化物和 $\alpha-\beta$ 不饱和羧酸的反应产物,例如 Versatic 酸缩水甘油基酯和(甲基)丙烯酸酯的,和 $\alpha-\beta$ 不饱和缩水甘油基酯或醚与单羧酸的反应产物,例如缩水甘油基甲基丙烯酸酯与硬脂酸或亚麻子油脂肪酸的。

[0056] 可存在少量包含单体 I 或 II 的乙烯基以提供聚氨酯链中的不饱和可接枝基团。应理解,这些单体不是链终止剂,因此不限定为并记为单体 IV。添加这些单体的优点在于降低具有 0 个可接枝不饱和基团的大单体的量。然而,此类单体的量不应过高,因为其也会在一定程度上提高具有 2 个或更多个可接枝基团的大单体的量,而该量应被限制小于 50 摩尔%。因此,包含单体 I 或 II 的乙烯基的量优选小于 3 摩尔%,优选小于 2 摩尔%,且更优选小于 1 摩尔%(相对于大单体中单体的总摩尔量)。适合的单乙烯基二羟基化合物为双(羟基烷基)乙烯基化合物,例如甘油单乙烯基醚、甘油单烯丙基醚和甘油单(甲基)丙烯酸酯或由三羟甲基丙烷衍生的相应化合物。其它实例包括 $\alpha-\beta$ 不饱和羧酸,例如(甲基)丙烯酸,与二环氧化物,例如双酚(A)二缩水甘油基醚和己二醇二缩水甘油基醚,的加合物;二羧酸,例如己二酸或对苯二甲酸等,与缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯,的加合物。

[0057] 在大单体具有末端羟基官能团的情况下,适合的单体 IV 是异氰酸酯官能单体,包括二甲基间-异丙基苯基异氰酸酯(来自 Cytec Industries 的 **m-TMI**® 单体)、异氰酸乙基甲基异氰酸酯(来自 Showa Denko 的 Karenz MOI)或羟基官能单体与此类二异氰酸酯的加合物。其它适合的单体 IV 是氨基官能单体,包括叔丁基氨基甲基丙烯酸酯、二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯。

[0058] 在大单体具有末端异氰酸酯基团的情况下,链终止剂 V 原则上可以是任何仅具有一个与异氰酸酯反应的官能团的化合物,例如单醇或单胺。最优选,链终止剂单体 V 是包含至少 4 个碳原子且最优选最多 22 个碳原子的脂肪族单醇。特别地,单醇链终止剂(V)可以选自直链或支化的 C1-C22 脂肪族单醇类,例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、十二醇、十六醇、脂环族或芳族醇和二醇醚。任选地,单醇可以具有其它官能团,只要这些官能团与异氰酸酯没有反应性,其实例为羟基丙酮、双丙酮醇,或羟基酸和羟基酯。

[0059] 为了防止乙烯基在操作和后续的缩合反应中过早和/或不可控地聚合,可向混合物中添加抑制剂。适合的抑制剂的实例为对苯二酚,其单甲基醚、phenotiazine 2,4-dimethyl-6-tert-butylphenol、2,6-二叔丁基-4-甲基酚,但不限于此。这些抑制剂的使用浓度可达所用单体的 0.2%。

[0060] 聚氨酯大单体可通过聚氨酯化学的常规已知方法制备。在这些方法中,所采用的催化剂为叔胺,例如三乙胺、二甲基苄基胺和二氮杂双环辛烷;以及二烷基锡(IV)化合物,例如二月桂酸二丁基锡、二氯化二丁基锡和二月桂酸二甲基锡。可在熔体或在溶液中进行大单体的合成,而无需溶剂。优选使用大单体在溶液中制备的方法。所使用的溶剂可以是

有机溶剂或没有携带对异氰酸酯具有反应性的基团的烯类不饱和单体。优选后一种方法，因为烯类不饱和单体可在随后的乳液聚合反应中共聚，产生无溶剂的分散体。适合的溶剂为能够随后通过蒸馏或通过用水夹带而除去的那些溶剂。实例包括甲基乙基酮、甲基异丁基酮、丙酮、四氢呋喃、甲苯和二甲苯。在制备出聚氨酯大单体后或自由基聚合后，这些溶剂可被完全或部分蒸出。

[0061] 在包含此类基团的单体中的离子基团此前未被中和的情况下，随后中和通过上述合成获得并的大单体。优选使用碱金属氢氧化物或胺例如三甲胺、三乙胺、二甲基苯胺、二乙基苯胺、三苯胺、二甲基苄胺、二甲基乙醇胺、氨基甲基丙醇或二甲基异丙醇胺的含水溶液，或使用氨进行酸性化合物的中和。此外，还可以使用胺和氨的混合物进行中和。也可使用其它适合的碱。优选使用无机酸，例如盐酸或硫酸，或有机酸，例如乙酸的含水溶液中和碱性化合物。也可使用其它适合的酸。

[0062] 为了制备可交联聚合物粘合剂分散体，通过添加水将聚氨酯大单体转化成含水乳液。在添加（其它）乙烯基单体后，通过自由基乳液聚合反应将大单体聚合。可通过添加不同单体组成的乙烯基单体的分离部分和 / 或在不同反应条件下的一个或多个步骤聚合所述乙烯基单体。聚氨酯大单体与乙烯基加聚物的比例为 5 : 95 至 95 : 5。

[0063] 适合的聚合引发剂是已知的自由基引发剂，例如过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠和过氧化氢。有机过氧化物，例如枯烯 - 氢过氧化物、叔丁基氢过氧化物、二叔丁基过氧化物、二辛基过氧化物、叔丁基过新戊酸酯、过异壬酸叔丁酯、叔丁基过乙基己酸酯、叔丁基过新癸酸酯、双 -2- 乙基己基过二碳酸酯、二异十三烷基过二碳酸酯，以及偶氮化合物，例如偶氮二（异丁腈）和偶氮二（4- 氰戊酸）。常规氧化还原系统，例如亚硫酸钠、连二硫酸钠和抗坏血酸和有机过氧化物，例如过氧化氢也适合作为引发剂。此外，还可添加调控剂（硫醇）、乳化剂、保护性胶体和其它常规助剂。

[0064] 如果大单体的制备在溶剂中进行，所述溶剂可通过蒸馏除去，或与水形成沸点低于 100℃ 的共沸混合物，例如在丙酮或二甲苯中，则最后通过蒸馏从分散体除去溶剂。在各种情况下，所得均为含水的聚氨酯分散体。

[0065] 可交联基团可位于乙烯基聚合物中的乙烯基单体 (VI) 和 / 或大单体上，优选位于单体 I、II 上，稳定单体 III 上和 / 或链终止剂 (V) 上。粘合剂可与分离的交联剂交联，所述分离的交联剂包含在成膜时可与所述粘合剂的可交联基团反应的交联基团。或者，也可以通过将可交联基团和交联基团组合而在粘合剂分子内和 / 或分子间使所述粘合剂可交联。可交联基团可位于乙烯基部分或 PUR 大单体部分，乙烯基聚合物和包含可交联基团的大单体上，所述可交联基团可不同，但优选相同。

[0066] 可交联基团 (Ai) 是能够与交联剂或粘合剂本身上的可交联基团 (Bi) 反应的基团。乙烯基上的可交联基团 (Ai) 可以选自分别由氨基、羟基、酮、醛、脲和 oxyrane 组成的组 A1 至 A6，且对应的交联基团 (Bi) 选自组 B1 至 B6，其中 B1 是 oxyrane、异氰酸酯、酮、醛和乙酰乙酰氧基；B2 是羟甲基、醚化羟甲基、异氰酸酯和醛，B3 是氨基、氢氧化物和醛、B4 是氨基和氢氧化物，B5 是 clyoxal，且 B6 是羧酸、氨基和硫醇。优选地，所述粘合剂上的可交联基团是羰基官能团，且交联基团是酰肼官能交联基团，且优选位于另外的交联剂上。羰基官能团包括羰基基团和酮基醛基基团。酰肼官能团包括肼、酰肼或脲基团。

[0067] 在聚氨酯大单体中，可交联基团优选为酮、醛、脲和 / 或 oxyrane 基团，并可位于单

体 I 至 V 之一上,或位于能够与构成聚氨酯单体的任一其它单体反应的另外的单体上。此类单体的实例是本领域已知的。所述可交联基团还可以是稳定单体 III 的稳定基团。例如,在单体 III 的稳定基团是羧酸基团的情况下,所述粘合剂可在成膜时与另外的交联剂上或粘合剂上的环氧化物交联基团发生交联。此外,链终止剂 V 和乙烯基聚合物二者均可包含交联官能团,例如羰基。

[0068] 优选地,所述粘合剂的乙烯基聚合物部分包含可交联基团。带有羰基官能团的适合乙烯基单体可以选自,但不限于羟烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的乙酰乙酰氧基酯,例如乙酰乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、乙酰乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酰胺,以及含酮的酰胺,例如双丙酮(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯醛、甲酰基苯乙烯、2-羟乙基甲基丙烯酸酯乙酰乙酸酯、2-羟丙基丙烯酸酯乙酰乙酸酯、丁二醇-1,4 丙烯酸酯乙酰乙酸酯,或乙烯基烷基酮,例如乙烯基甲基酮、乙烯基乙基酮或乙烯基丁基酮。

[0069] 带有酰肼官能团的化合物通常包含 2 个或更多个肼、酰肼或脒基团。优选具有 < 1000gr/mol 的数均分子量的化合物,其可以为脂肪族、芳族或混合的脂肪族/芳族化合物及其混合物。此类化合物的实例为具有 2-12 个碳原子的二羧酸的双酰肼,例如草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸或同分异构的苯二甲酸的双酰肼;碳酸双酰肼,亚烃基-或环亚烃基-双-氨基脒、N, N' -二氨基脒、亚烃基双肼,例如 N, N' -二氨基哌嗪,亚芳基双肼,例如亚苯基或亚萘基双肼,亚烷基双氨基脒,以及二醛和二酮的双酰肼。较高官能度的化合物(F)为,例如氨基三乙酸的酰肼或乙二胺四乙酸的酰肼。

[0070] 本发明还涉及本发明粘合剂或包含所述粘合剂的含水分散体在制造涂料组合物或胶粘剂中的应用。特别地,本发明还涉及涂料组合物,其包含本发明的粘合剂或包含所述本发明的粘合剂的含水分散体,其还含一种或多种的常用涂料添加剂。

[0071] 以下实施例进一步说明本发明。

[0072] 实施例 1

[0073] 将以下组分称重加入装有机械搅拌器、冷凝器和滴液漏斗的 2 升三颈烧瓶。在氧气冲洗下将烧瓶内容物加热到 60°C,直到得到均匀混合物。

[0074]

正十二醇	139.8 克
聚己内酯二醇*	412.5 克
二羧甲基丙酸	100.5 克
甲基丙烯酸羟基乙基酯	97.50 克
2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	3.57 克

[0075] (*酸值(mg KOH/g) < 0.5, 分子量 = 550, OH 值(mg KOH/g) = 204CAPA 200, 来自 Solvay Interox)

[0076] 随后在 1 小时时间内将 500.2 克异佛尔酮二异氰酸酯计量加入烧瓶。加入过程中温度不可超过 85°C。反应在 80°C 继续进行直到残留异氰酸酯含量低于 0.3%。将反应混合物冷却到 60°C 并加入 535.9 克丙烯酸正丁酯。将溶液冷却到室温并分析。固含量为约 70% 的加聚聚合物在丙烯酸正丁酯中的澄清溶液的粘度为 6.5Pa. s, 酸值为 23.2mg KOH/g, 颜色为 35APHA。分子量通过凝胶渗透色谱、在 PL 凝胶 5 μ m MIXED-C 柱上、使用具有 2% 乙

酸的 THF 作为洗脱剂、相对于聚苯乙烯标准确定,并且为 $M_n:2067$, $M_w:4593$ 。

[0077] 向装有四桨叶搅拌器、冷凝器和加入单体、引发剂和其他辅助试剂的入口的四颈烧瓶中加入 341.2 克以上制备的聚合物溶液。向该溶液中加入 9.79 克 25% 浓度的氢氧化铵水溶液。在氮气覆盖下将反应器内容物加热至 40℃ 并且在搅拌下加入 1323 克软化水,从而得到加聚聚合物和丙烯酸正丁酯在水中的乳液。向此乳液中加入由 180.9 克甲基丙烯酸甲酯、173 克丙烯酸正丁酯和 19.05 克双丙酮丙烯酰胺组成的单体混合物。将乳液搅拌 30 分钟并加入 0.90 克叔丁基氢氧化物在水中的 70% 浓度的溶液。由 0.01 克七水合硫酸铁、0.01 克乙二胺四乙酸二钠盐和 3.13 克软化水制备溶液。将该溶液加入反应器。然后在 30 分钟的时间内将 0.63 克异抗坏血酸在 62.65 克软化水中的溶液加入反应器。将反应混合物的温度升高到 63℃。为了降低粘度,将 105 克软化水计量加入反应器。然后将 180.9 克甲基丙烯酸甲酯、276.2 克丙烯酸正丁酯和 19.05 克双丙酮丙烯酰胺组成的第二单体溶液加入反应器,然后加入 1000 克软化水。向反应器中加入 0.90 克叔丁基氢过氧化物在水中的 70% 浓度的溶液。由 0.01 克七水合硫酸铁、0.01 克乙二胺四乙酸二钠盐和 3.13 克软化水制备溶液。将该溶液加入反应器。然后在 30 分钟的时间内将 0.63 克异抗坏血酸在 62.65 克软化水中的溶液计量加入反应器。在加入过程中将反应混合物的温度保持在 60℃。加入异抗坏血酸溶液后,再将反应器内容物保持在 60℃ 下 30 分钟。然后将物料冷却到 40℃ 并加入 23.80 克己二酸双酰肼。使用 20 克软化水冲洗入口并在将反应器内容物保持在 40℃ 下 30 分钟。随后将物料冷却到室温并过滤。

[0078] 得到的产物是细颗粒度分散体 (Z 均平均直径为 85nm), 固含量为 30%, pH 为 7。当分散体涂 (draw down) 在玻璃片上并干燥时得到高透明度的澄清的硬膜。

[0079] 实施例 2

[0080] 将 246 克重均分子量为 2680、羟基值为 67 并且酸值为 2.6 的基于新戊二醇、二乙二醇、己二酸的聚酯称重加入装有机械搅拌、冷凝器和滴液漏斗的 2 升三颈烧瓶。向反应器中加入 10.9 克己二醇、23 克二羟甲基丙酸、13.5 克十二醇、9.43 克甲基丙烯酸羟基乙基酯、60 克甲基丙烯酸甲酯和 1.07 克 2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚。在氧气冲洗下将烧瓶内容物加热到 60℃,直到得到均匀混合物。随后在 1 小时时间内将 115.2 克异佛尔酮二异氰酸酯计量加入烧瓶。温度不可升至 80℃。将烧瓶的内容物保持在 80℃ 下直到残留异氰酸酯含量低于 0.1%。

[0081] 将反应混合物冷却到 70℃ 并将 16 克溶解在 57.3 克甲基丙烯酸甲酯中的双丙酮丙烯酰胺加入烧瓶。混合物均匀后,将 11.4 克二甲基乙醇胺加入烧瓶。均化后,在 1 小时的时间内,在激烈搅拌下,将 658 克软化水加入烧瓶,以乳化聚氨酯。在乳化过程中将温度保持在 70℃。将乳液加热到 80℃ 并将 0.8 克叔丁基氢过氧化物 (70% 浓度) 加入乳液。30 分钟维持时间后,将溶于 130 克软化水的 1.3 克异抗坏血酸溶液在 90 分钟的时间内加入。将聚合物分散体冷却到 65℃,并将 8.2 克己二酸双酰肼加入聚合物分散体。再将分散体保持在 65℃ 下 30 分钟。随后将物料冷却到 30℃ 并过滤。得到固含量为 40.1%、pH 7.4、颗粒度 81nm (Malvern Zetasizer) 的聚氨酯-丙烯酸分散体。

[0082] 实施例 3

[0083] 将 378.4 克重均分子量为 2680、羟基值为 67 并且酸值为 2.6 的基于新戊二醇、二乙二醇、己二酸的聚酯称重加入装有机械搅拌、冷凝器和滴液漏斗的 2 升三颈烧瓶。向反应

器中加入 209.2 克己二醇、75.6 克二羟甲基丙酸、60.37 克十二醇、42.2 克甲基丙烯酸羟乙基酯、271.2 克甲基丙烯酸甲酯和 3.3 克 2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚。在氧气冲洗下将烧瓶内容物加热到 50℃,直到得到均匀混合物。随后在 1 小时时间内将 634.2 克异佛尔酮二异氰酸酯计量加入烧瓶。允许温度升高到 80℃。将烧瓶的内容物保持在 80℃下直到残留异氰酸酯含量低于 0.1%。

[0084] 将反应混合物冷却到 70℃并将 52.73 克溶解在 105.5 克甲基丙烯酸甲酯中的双丙酮丙烯酸酰胺加入烧瓶。混合物均匀后,将其冷却并倒入适当的容器以储存。向 698.9 克上述聚氨酯中,将 14.33 克二甲基乙醇胺加入一个 2 升三颈烧瓶。均化后,在 1 小时的时间内,在激烈搅拌下,将 822.5 克软化水加入以乳化聚氨酯。在乳化过程中将温度保持在 70℃。将乳液加热到 80℃并将 1.0 克叔丁基氢过氧化物(70%浓度)加入乳液。30 分钟维持时间后,将溶于 162.5 克软化水的 1.625 克异抗坏血酸溶液在 90 分钟的时间内加入。将聚合物分散体冷却到 65℃,并将 10.25 克己二酸双酰肼加入聚合物分散体。再将分散体保持在 65℃下 30 分钟。随后将物料冷却到 30℃并过滤。得到固含量为 41.6%、pH 7.6、颗粒度 98nm(Malvern Zetasizer)的聚氨酯/丙烯酸分散体。

[0085] 对比例 4(按照 US5623016 的教导)

[0086] 将 246 克重均分子量为 2680、羟基值为 67 并且酸值为 2.6 的基于新戊二醇、二乙二醇、己二酸的聚酯称重加入装有机械搅拌、冷凝器和滴液漏斗的 2 升三颈烧瓶。向反应器中加入 10.9 克己二醇、23 克二羟甲基丙酸、18.9 克甲基丙烯酸羟乙基酯和 1.07 克 2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚。在氧气冲洗下将烧瓶内容物加热到 50℃,直到得到均匀混合物。随后在 1 小时时间内将 115.2 克异佛尔酮二异氰酸酯计量加入烧瓶。允许温度升高到 80℃。将烧瓶内容物保持在 80℃,直到残留异氰酸酯含量低于 0.1%。

[0087] 将反应混合物冷却到 70℃并将 16 克溶解在 117.3 克甲基丙烯酸甲酯中的双丙酮丙烯酸酰胺加入烧瓶。混合物均匀后,将 11.4 克二甲基乙醇胺加入烧瓶。均化后,在 1 小时的时间内,在激烈搅拌下,将 658 克软化水加入以乳化聚氨酯。在乳化过程中将温度保持在 70℃。将乳液加热到 80℃并将 0.8 克叔丁基氢过氧化物(70%浓度)加入乳液。30 分钟维持时间后,将溶于 130 克软化水的 1.3 异抗坏血酸溶液在 90 分钟的时间内加入。将聚合物分散体冷却到 65℃,并将 8.2 克己二酸双酰肼加入聚合物分散体。再将分散体保持在 65℃下 30 分钟。随后将物料冷却到 30℃并过滤。得到固含量为 40.4%、pH 7.6、颗粒度 163nm(Malvern Zetasizer)的聚氨酯-丙烯酸分散体。

[0088] 实施例 5、聚氨酯-丙烯酸复合物的涂料评价

[0089] 通过将 100 克实施例 3 和对比例 4 的聚氨酯-丙烯酸分散体与 2 克 10% Nuvis FX 1010(得自 Elementis)在水/丁二醇混合物(75/25)中的溶液混合配制清漆。加入足够当在 23℃干燥时获得澄清的膜而没有裂纹的量的丁二醇。干燥 7 天后按照 Persoz (ISO1522)测定膜的硬度。结果见表 1。

[0090] 表 1、Persoz 硬度

[0091]

清漆基础物	硬度 (s)
实施例 3	112

对比例 4	87
-------	----

[0092] 即使基于丙烯酰官能聚氨酯的存在的交联度为对比例 4 的两倍,基于实施例 3 的清漆的硬度比起基于对比例 4 的显著高。

[0093] 通过喷雾和在 23℃干燥 7 天将清漆施于木质胶合板(30-35 微米干燥层厚度)上。按照德国标准 DIN68861 Part 1B 的化学耐受性见表 2。

[0094] 表 2、按照德国标准 DIN68861 Part 1B 的化学耐受性

[0095]

物质	暴露时间	实施例 3	对比例 4
氨 (25%)	2 分钟	0	0
乙醇 (50%)	60 分钟	0-1	0-1
橄榄油	16 小时	0	1
红酒	5 小时	0	4
咖啡	16 小时 .	1	3
Atrix(护手霜)	5 小时 .	0	0
洗涤剂溶液	5 小时 .	0	0

[0096] 评价 :0 =膜外观无变化,5 =膜完全破坏

[0097] 同样的板对汗液和唾液的耐受性按照 DIN53160 测定。

[0098]

暴露时间(40℃)		2 小时	5 小时
清漆	实施例 3	0	0
	实验 4(对比)	0-1	1

[0099] 评价 :0 =膜外观无变化,5 =膜完全破坏

[0100] 实施例 6-8

[0101] 按照上述方法、但是使用表 3 中的原料组成制备多种在丙烯酸类单体中的聚氨酯溶液。

[0102] 表 3

[0103]

实施例	6	7	8
实施例 2 和 3 中使用的聚酯	615.00	615.00	
Therathane 2000(得自 Dupont)	-		910.00

1,6- 己二醇	27. 25		27. 25
二羟甲基丙酸	57. 50	57. 50	57. 50
正丁醇	13. 42		
十二醇	—	33. 75	33. 75
羟基丙酮			
羰基官能二醇*	—	45. 09	—
甲基丙烯酸甲酯	213. 30	213. 30	213. 30
甲基丙烯酸羟基乙基酯	40. 42	40. 42	40. 42
2,6- 二叔丁基 -4- 甲氧基苯酚	2. 68	2. 68	2. 68
异佛尔酮二异氰酸酯	288. 00	288. 00	288. 00
甲基丙烯酸甲酯	80. 00	80. 00	80. 00
双丙酮丙烯酰胺	20. 00	20. 00	20. 00

[0104] * 1 摩尔双丙酮丙烯酰胺至 1 摩尔二乙醇胺的额外产物

[0105] 聚氨酯的分子量使用凝胶渗透色谱 (THF 作为洗脱液, 相对于聚苯乙烯标准) 确定。得到的值见表 4。

[0106] 表 4

[0107]

实施例	6	7	8
数均分子量	3673	3848	5045
重均分子量	11127	12360	18507

[0108] 实施例 9-11

[0109] 按照实施例 2 和 3 中描述的路线使用由实施例 6-8 得到的聚氨酯溶液合成聚氨酯-丙烯酸分散体。原料组成见表 5。

[0110] 表 5

[0111]

实施例	9	10	11
得自实施例 6 的聚氨酯溶液	692. 60	—	—
得自实施例 7 的聚氨酯溶液	—	707. 90	—

得自实施例 8 的聚氨酯溶液	—	—	846.40
二甲基乙醇胺	14.33	14.33	14.33
软化水	822.50	822.50	822.50
叔丁基氢过氧化物 (70%水溶液)	1.00	1.00	1.00
异抗坏血酸	1.63	1.63	1.63
软化水	162.50	162.50	162.50
己二酸双酰肼	10.25	20.27	10.25

[0112] 对得到的聚氨酯-丙烯酸分散体进行鉴定。得到的值见表 6。

[0113] 表 6

[0114]

实施例	9	10	11
固含量 (%)	40.6	41.9	41
PH	7.6	7.6	7.6
颗粒度 (nm)	81.3	108.3	94.6