



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101027334 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 05

(21) 申请号 200580032001. 3

C08G 18/10 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 08. 18

C08G 18/12 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09D 175/04 (2006. 01)

10/922, 092 2004. 08. 19 US

C09J 175/04 (2006. 01)

C08G 18/46 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2007. 03. 22

US 3709860 A, 1973. 01. 09, 说明书第 1 栏 52 行 - 第 3 栏 45 行, 实施例 1, 4, 权利要求书.

(86) PCT申请的申请数据

US 6518359 B1, 2003. 02. 11, 说明书第 3 栏

PCT/US2005/029361 2005. 08. 18

第 31 行 - 第 4 栏第 27 行, 第 11 栏第 24 行 - 第 14 栏第 40 行, 第 17 栏表格, 权利要求书.

(87) PCT申请的公布数据

W02006/023625 EN 2006. 03. 02

US 4721769 A, 1988. 01. 26, 说明书第 3 栏和 4 栏最后一行 - 第 6 栏第 39 行.

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

审查员 陈辉

(72) 发明人 杰弗里·J·切尔诺豪斯

史蒂文·D·克歇尔

理查德·G·汉森

G·马尔科·博马里托

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

C08G 18/67 (2006. 01)

C08G 18/34 (2006. 01)

C08G 18/08 (2006. 01)

权利要求书 4 页 说明书 19 页

(54) 发明名称

聚二乙炔聚合物组合物及其制备方法

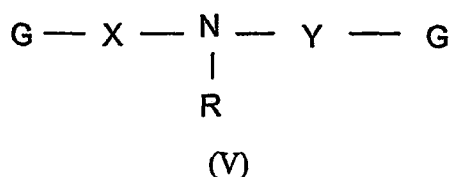
(57) 摘要

本发明提供了一种基于聚氨酯的聚合物组合物, 其包括二乙炔链段。

1. 一种含有二乙炔的聚合物,该聚合物包括下列物质的反应产物:
 不含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分,
 含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分,
 其中所述含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分是包括至少一种二乙炔二醇的多元醇,
 其中所述含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分占所添加的所有羟基摩尔数的至少 10mol%,

异氰酸酯官能组分,其中该异氰酸酯官能组分包括二异氰酸酯,
 反应性乳化化合物,
 任选的催化剂,和
 任选的扩链剂,

其中所述的反应性乳化化合物的结构由式 V 或 IV 给出:

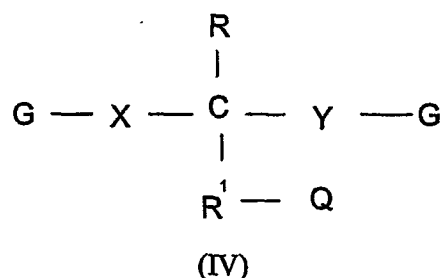


其中,G 选自 OH, NHR 和 SH;

其中,每个 X 和 Y 可以相同也可以不同;

其中,每个 X 和 Y 独自地选自具有 1 到 20 个碳原子且不含反应性官能团的脂肪族有机基团,及其组合;和,

其中,R 可以是氢原子或是具有 1 到 20 个碳原子且不含反应性官能团的脂肪族有机基团;



其中,G 选自 OH, NHR 和 SH;

其中,Q 是选自 COO^- 或 SO_3^- 的带负电的部分,或是离子化时能够形成这种带负电的部分的基团;

X, Y 和 R^1 各自可以相同或不同;

X, Y, R 和 R^1 独自地选自不含反应性官能团的、具有 1 到 20 个碳原子的脂肪族有机基团,及其组合;

R 可以是氢;和,

其中所述含有二乙炔的聚合物在 400 至 600nm 的可见光谱范围内具有第一颜色;

其中所述聚合物当暴露于包括紫外光、物理压力、溶剂和抗衡离子改变的多种因素时具有第二颜色。

2. 如权利要求 1 所述的聚合物,其中所述异氰酸酯反应性组分是至少含有一种二醇的多元醇。

3. 如权利要求 1 所述的聚合物,其中所述聚合物是由水溶性体系制备。
4. 如权利要求 1 所述的聚合物,其中反应性乳化化合物至少占总反应物的 0.5wt%。
5. 如权利要求 1 所述的聚合物,其中所述异氰酸酯反应性组分包括少于 10wt% 的不同于二醇的多元醇。

6. 如权利要求 1 所述的聚合物,其中所述聚合物是由聚(氨酯-脲)分散体制备的。

7. 如权利要求 1 所述的聚合物,其中二乙炔链段包括下式所示的通用结构:



其中, $n = 1-9$ 。

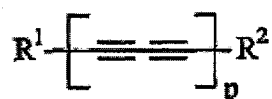
8. 如权利要求 1 所述的聚合物,其中含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分包括下式所示的通用结构:



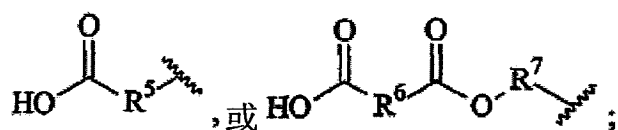
其中, $n = 4-9$ 。

9. 如权利要求 1 所述的聚合物,其中含有二乙炔的异氰酸酯反应性材料占聚合物总重量的 2wt%。

10. 如权利要求 1 所述的聚合物,其中含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分具有下式所示的通用结构:



其中, R^1 是



R^5, R^7, R^{25} , 各自独立地是 C_1-C_{14} 的亚烷基;

R^6, R^{18}, R^{19} 和 R^{26} 各自独立地是 C_1-C_{14} 的亚烷基, C_2-C_8 的亚烯基, 或 C_6-C_{13} 的亚芳基;

R^{17} 是促使相邻的酯基向酰基转换的基团;

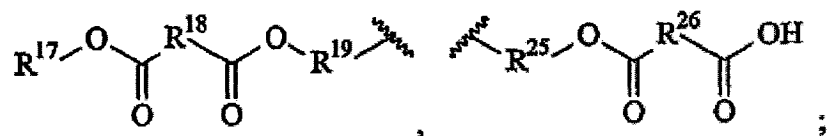
p 是 1-5; 和

其中, R^1 和 R^2 不同。

11. 如权利要求 1 所述的聚合物,其中含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分包括羟基,氨基或硫醇基团。

12. 如权利要求 1 所述的聚合物,其中异氰酸酯反应性组分包括羟基,氨基或硫醇基团。

R^2 是



13. 如权利要求 1 所述的聚合物,其中含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分选自 5, 7-十二烷二炔-1,12-二醇;10,12-二十二烷二炔-1,22-二醇;10,12-二十二烷二炔-1, 22-二醇;4,6-十烷二炔-1,10-二醇;2,4-己烷二炔-1,6-二醇;5,7-十二烷二炔-4,9-二醇;2,7-二甲基-3,5-八烷二炔-2,7-二醇和 3,5-八烷二炔-1,8-二醇,和其混合物。

14. 如权利要求 1 所述的聚合物,其中异氰酸酯官能组分是直链的伯二异氰酸酯。
15. 如权利要求 1 所述的聚合物,其中异氰酸酯官能组分是含环结构的二异氰酸酯。
16. 如权利要求 1 所述的聚合物,其中任选的催化剂是二月桂酸二丁基锡。
17. 一种含有权利要求 1 的聚合物的压敏粘合剂。
18. 一种至少部分的涂布有权利要求 1 的聚合物的基材。
19. 一种制品,包括:

衬背,和

至少部分地涂布于衬背上的权利要求 1 的聚合物。

20. 一种制备基于聚氨酯的、含有聚二乙炔的聚合物的方法,包括:

提供不含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分;

提供含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分,

其中所述含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分是包括至少一种二乙炔二醇的多元醇,

其中所述含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分占所添加的所有羟基摩尔数的至少 10mol% ;

提供异氰酸酯官能组分,其中该异氰酸酯官能组分包括二异氰酸酯;

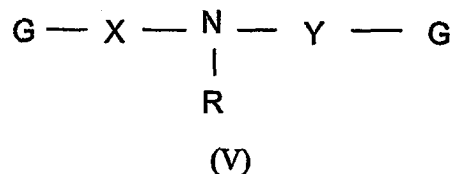
提供反应性乳化化合物;

任选地提供催化剂;

使异氰酸酯反应性组分,含有二乙炔的组分,异氰酸酯官能组分,反应性乳化化合物和任选的催化剂进行反应,以形成含有二乙炔的聚氨酯预聚物;和

对此预聚物进行扩链,

其中所述的反应性乳化化合物的结构由式 V 或 IV 给出:

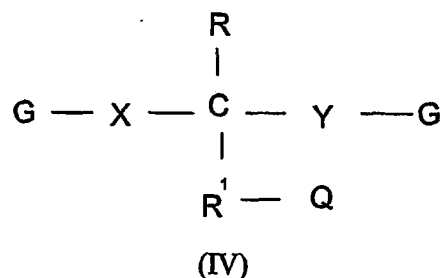


其中,G 选自 OH, NHR 和 SH;

其中,每个 X 和 Y 可以相同也可以不同;

其中,每个 X 和 Y 独自地选自具有 1 到 20 个碳原子且不含反应性官能团的脂肪族有机基团,及其组合;和,

其中,R 可以是氢原子或是具有 1 到 20 个碳原子且不含反应性官能团的脂肪族有机基团;



其中,G 选自 OH, NHR 和 SH;

其中,Q 是选自 COO⁻ 或 SO₃⁻ 的带负电的部分,或是离子化时能够形成这种带负电的部分

的基团；

X, Y 和 R^1 各自可以相同或不同；

X, Y, R 和 R^1 独自地选自不含反应性官能团的、具有 1 到 20 个碳原子的脂肪族有机基团, 及其组合；

R 可以是氢 ; 和,

其中所述含有二乙炔的聚合物在 400 至 600nm 的可见光谱范围内具有第一颜色；

其中所述聚合物当暴露于包括紫外光、物理压力、溶剂变化和抗衡离子变化的多种因素时具有第二颜色。

21. 如权利要求 1 所述的含有二乙炔的聚合物, 其包括氨基甲酸酯和脲链接, 二乙炔的链段和反应性乳化链段, 其中该聚合物是可水分散的。

聚二乙炔聚合物组合物及其制备方法

背景技术

[0001] 含有聚二乙炔链段的聚合物组合物在许多方面都有应用。二乙炔通常是无色的，在热或光化学辐射作用下可以进行加成聚合。当聚合进行时，这些化合物会经历明显的色彩变化，典型地是从无色变为蓝色或紫色。而且，当其受到外界刺激如热，物理压力或者溶剂或抗衡离子变化时，由于主链平面构象的扭曲，聚二乙炔显示出进一步的颜色变化。正如 Mino, et al., *Langmuir*, Vol. 8, P. 594, 1992; Chance, et al., *Journal of Chemistry and Physics*, Vol. 71, 206, 1979; Shibutag, *Thin Solid Films*, Vol. 179, P. 433, 1989; Kaneko, et al., *Thin Solid Films*, Vol. 210, 548, 1992; 和美国专利 No. 5, 672, 465 所描述的那样，随温度升高或 pH 值的变化，由于（聚二乙炔聚集体中）共轭主链构象的变化，将使得聚二乙炔聚集体的颜色从蓝色变到红色。如美国专利 No. 5, 622, 872 和 WO 02/00920 中所述，此类化合物已知可以用作生物显色指示剂。

[0002] 除了单体二乙炔的聚合外，已经证明，二乙炔官能团可以被结合到聚合物主链的重复结构上。在紫外光辐射下，这些类型的聚合物进行固态交联聚合并形成聚二乙炔链。由于最初的聚合物主链结构上二乙炔单元的系统聚合，此类材料被称作是大分子单体。通过将合适的二官能度单体（其中有一种二官能度单体包含二乙炔基团）连接在一起，形成在聚合物主链重复结构上含有反应性二乙炔官能团的聚合物，这样的实例有许多，包括美国专利 No. 4, 215, 208 和 4, 242, 440 中所描述的二乙炔-氨基甲酸酯共聚物；美国专利 No. 4, 721, 769 描述了由二异氰酸酯与弹性体预聚物反应、然后通过二乙炔扩链形成的嵌段共聚物；如美国专利 No. 4, 767, 826 所描述的带有一个柔性链段（聚醚、聚酯、聚二烯、聚二甲基硅氧烷）和一个含有二乙炔的刚性链段（聚氨酯、聚酰胺、聚酯、聚脲）的线性嵌段共聚物；和美国专利 No. 4, 849, 500 和 4, 916, 211 中所描述的聚酰胺-二乙炔共聚物。

[0003] 发明概述

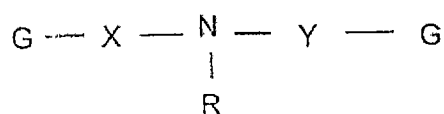
[0004] 本发明涉及聚合物组合物，包括该聚合物组合物的制品，和该组合物的制备和使用方法，其中该组合物包括含有二乙炔的聚合物，该聚合物包括异氰酸酯反应性组分、含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分、异氰酸酯官能组分、反应性乳化化合物、任选的催化剂和任选的扩链剂的反应产物。

[0005] 在一个实施方式中，所述的异氰酸酯反应性组分和含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分包括羟基官能物质，例如多元醇。在一些实施方式中，含有二乙炔的异氰酸酯反应性材料的含量大约占聚合物总质量的约 2wt%。

[0006] 在一个实施方式中，异氰酸酯官能组分包括二异氰酸酯。

[0007] 在一个实施方式中，反应性乳化化合物由式 V 表示：

[0008]



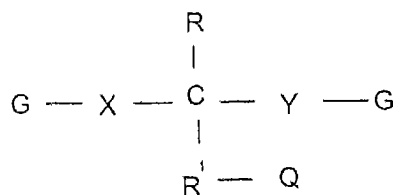
(V)

[0009] 其中，G 选自 OH, NHR 和 SH；每个 X 和 Y 可以相同也可以不同；每个 X 和 Y 独自地

选自具有约 1 到约 20 个碳原子、且不含反应性官能团的脂肪族有机基团, 及其组合; 并且, R 可以是氢或是具有约 1 到约 20 个碳原子、且不含反应性官能团的脂肪族有机基团。

[0010] 在另一个实施方式中, 反应性乳化化合物的结构由式 IV 表示:

[0011]



(IV)

[0012] 其中, G 选自 OH, NHR 和 SH; Q 是选自 COO^- 和 SO_3^- 的带负电的部分, 或是离子化时能够形成这种带负电的部分的基团; X, Y 和 R^1 可以相同也可以不同; X, Y, R 和 R^1 独立地选自不含反应性官能团的、优选具有 1 到 20 个碳原子的脂肪族有机基团, 和其组合; R 可以是氢; 如果 Q 是 COO^- 和 SO_3^- , 那么 R^1 是任选的。

[0013] 在大部分实施方式中, 聚合物组合物是显色的。在一个实施方式中, 当受到外部刺激时, 固化的聚合物组合物显示出二次显色响应。

[0014] 此处所使用的“一个 (a, an)”, “该 (the)”, “至少一个”和“一个或多个”是可以互换的。并且此处关于由端点确定的数字范围的叙述包括此范围内的所有数字 (例如, 1 到 5 包括 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5, 等)。

[0015] 上述本发明的摘要并未对每个公开的实施方式或本发明的每一个实施方案进行描述。下面的描述更加详细的例证了这些说明性的实施方式。

[0016] 发明详述

[0017] 本发明提供一种含有二乙炔链段的聚合物组合物。具体地, 本发明涉及含有二乙炔链段的聚合物, 以提供在受到刺激, 例如热, 分析物, 或暴露于某种环境因素下时, 能够进行颜色指示的聚合物网络。

[0018] 二乙炔链段进行自组装后可以形成有序的组合体, 这种有序组合体可以通过任何光化学辐射进行聚合, 所述光化学辐射例如电磁波谱中紫外或可见光范围内的电磁辐射。二乙炔链段这种自组装成有序组合体的能力使得聚合反应可以局部化学方式进行。二乙炔链段这种自组装在很大程度上取决于两种因素: 二乙炔起始原料的分子结构和共聚物链段的特性。本发明中使用的二乙炔起始原料设计为具有这样的分子结构, 通过为二乙炔分子聚集成有序组合体提供“设计好的”分子间亲和力, 不但可以提高它们进行自组装的能力, 还可以指引它们进行自组装。二乙炔材料共聚物链段的一个实例是聚氨酯聚合物体系, 它通过提供用于二乙炔有序集合体形成的氢键模板而有助于实现二乙炔的自组装。

[0019] 尽管不希望受理论所限, 认为由于共聚物具有在分子水平上进行自组装而形成有序形态的倾向, 因此含有二乙炔的聚合物显示出颜色的变化。结果, 结合在聚合物主链上的二乙炔单元进行排列, 并达到可以在二乙炔官能团间发生交联的程度, 从而产生共轭网络。紧跟着观察到的颜色变化可以作为特定体系中存在的共轭程度的直接标示。聚合物网络中交联的二乙炔提供了两种许多应用中都需要的材料特性: 1) 提高的整体性, 2) 颜色变化。

[0020] 二乙炔组分的聚合可得到在可见光 (即, 波长在 400–600nm 之间, 由它们的构象和

受外部因素所决定的各种强度（以色度 C^* 来测量）和色调（以色彩角 h° 来测量）的光）范围内有颜色的聚合反应产物。 L^* 、 C^* 和 h° 是可以用来量化观察到的色彩和监控其连续性的度量。 L^* 是色彩亮度，它的标度是从 0 或纯黑到 100 或纯白。 C^* （色度）是饱和度或特殊色调或所观察到的色彩强度的一个度量。色度还可以被更加正式的定义为一种色彩偏离同等强度的中性色（灰色）的程度。色度的标度从 0 开始，但没有人为设定的终点。随着 C^* 值的增加，相对饱和度也增加。色调（ h° ）表示相应色彩的色彩角，它的范围是从 0 到 360° 。

[0021] 含有二乙炔组分的聚合物可显示出一种可逆的颜色变化和 / 或一种三态的颜色变化。例如，聚合后所得到的蓝相的聚合物网络在受热情况下、改变溶剂或抗衡离子或施加物理压力时，会变成略带红色的橙色的状态。当继续加热、改变溶剂或抗衡离子或施加物理压力时，这种略带红色的橙色聚合物网络会进一步改变颜色，呈现出一种略带黄色的橙色的状态。另外，此处所公开的聚合物网络可以以可逆的方式在这些略带红色的橙色和略带黄色的橙色之间进行转换。

[0022] 含有聚二乙炔聚合物的这种在多种因素（包括紫外光，物理压力，溶剂和抗衡离子的改变）下进行改变颜色的能力，使得它们在例如各种传感器的制备方面大有用武之地。在这种传感器中，含有二乙炔的聚合物可以以溶液态或它们的固态形式存在。

[0023] 通常特定的传感器应用对二乙炔聚合物的结构要求是特定的。特性如全链长，溶解性，极性，结晶性和为进行进一步的分子修饰而引入的官能团的存在共同决定了含有二乙炔的聚合物用作传感材料的性能。

[0024] 二乙炔化合物可以很容易且高效地聚合成含有聚二乙炔的聚合物，且随着聚合的进行，这种含有聚二乙炔的聚合物可以发生颜色变化，例如蓝色或紫色。在外界刺激例如热，溶剂或抗衡离子的改变，如果可能的话，还有物理压力的作用下，这种含有聚二乙炔的聚合物还可以进一步地经历所希望的颜色变化。

[0025] 含有聚二乙炔聚合物的颜色变化和其对刺激的二次显色响应均部分的取决于体系内在的分子水平上的自组装的程度，或者有序度。共聚物链段上，例如聚氨酯上的氢键可以促进所需的自组装程度的形成。从自组装的角度而言，不能促进有序排列的聚合物体系，例如缺少自发组装所需要的氢键位的材料是不太希望的。聚氨酯体系可以提供聚合过程中有利于发生颜色变化和有利于所得聚合物的色彩响应所需的自组装特性。

[0026] 从而，本发明中代表性聚合物为基于聚氨酯的聚合物。此处“聚氨酯”一词是指包括含有氨基甲酸酯链接（也称作氨基甲酸酯）、脲链接或其组合 - 即聚（氨酯 - 脲）的情况 - 的聚合物。这样，本发明基于聚氨酯的聚合物包含有至少一种氨基甲酸酯链接和任选的脲链接。优选通常在聚合过程，例如下文所述的聚合过程中形成的聚合物主链上含有至少 80% 的氨基甲酸酯和 / 或脲重复单元。通常，基于聚氨酯的聚合物是优选异由氰酸酯基封端的预聚物形成的。用于从预聚物形成聚合物的其它反应物这样选择 - 使得聚合过程中形成的聚合主链上的聚合物链段间的重复单元的至少约 80%，优选至少是 90%，更优选至少是 95%，最优选基本上 100% 是氨基甲酸酯和脲链接。

[0027] 本发明的聚合物可以从 100% 的固体，溶剂或水相体系得到。一般而言，从成本，环境，安全和控制的原因考虑，水相体系比较理想的。这样，在许多实施方式中，本发明中涉及的基于聚氨酯的聚合物都是从以水为主要分散介质的水相体系得到的。

[0028] 本发明中涉及的分散体是通过使包括至少一种异氰酸酯反应性（例如，具有羟基官能团的多元醇）组分，至少一种含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分，至少一种异氰酸酯官能（例如，聚异氰酸酯）的组分和至少一种反应性乳化化合物的组分反应制备的，以形成异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物。然后将此基于聚氨酯的预聚物在分散介质例如水中进行分散和扩链，以形成本发明的基于聚氨酯的分散体。

[0029] 下面结合化学领域的技术人员所理解的关于特定烃基的特定术语，对本发明基于聚氨酯的聚合物的组分进行了进一步的描述。在整个说明中也参考其聚合物形式。在此情况下，词头“聚”将被插入相应的烃基的名字的前面。

[0030] 除非另有所指，此处所用的这些烃基可以含有一个或多个杂原子（例如，氧原子，氮原子，硫原子或卤原子）以及官能团（例如，肟，酯，碳酸酯，酰胺，醚，氨基甲酸酯，脲，羰基或它们的组合）。

[0031] 术语“脂肪族基团”指的是一种饱和的或不饱和的，直链的，支化的或环状的烃基。例如，此术语可包括烷基，亚烷基（例如，氧化亚烷基），亚芳烷基和环亚烷基。

[0032] 术语“亚烷基”指的是一种饱和的，直链的或支化的，二价烃基。特别优选的亚烷基是氧化亚烷基。

[0033] 术语“氧化亚烷基”指的是一种饱和的，直链的或支化的，带有末端氧原子的二价烃基。

[0034] 术语“亚芳烷基”指的是一种饱和的，直链的或支化的，含有至少一个芳环的二价烃基。

[0035] 术语“环亚烷基”指的是一种饱和的，直链的或支化的，含有至少一个环的二价烃基。

[0036] 术语“氧化环亚烷基”指的是一种饱和的，直链的或支化的，含有至少一个环和一个末端氧原子的二价烃基。

[0037] 术语“亚烯基”指的是一种直链的或支化链的或环形的，具有特定的碳原子数和一个或多个碳碳双键的二价烃基。

[0038] 术语“芳基”指的是一种单环芳香烃基或多环芳香烃基。这一术语所指的包括亚芳基。

[0039] 术语“亚芳基”指的是二价的芳香基团。

[0040] 异氰酸酯反应性组分

[0041] 任何合适的异氰酸酯反应性组分都可以用于本发明中。本领域的普通技术人员都知道，一种异氰酸酯反应性组分包括至少一个反应性氢原子。许多材料都可以适于用作这种组分，聚氨酯化学领域的普通技术人员也了解这一点。例如说，胺，硫醇和多元醇都是异氰酸酯反应性组分。

[0042] 相对于单功能异氰酸酯反应性组分，多官能异氰酸酯反应性组分含有至少两个反应性氢原子。通常本发明中所使用的是双官能，也就是两个反应性氢原子的异氰酸酯反应性组分。

[0043] 在某些实施方式中，至少一种异氰酸酯反应性组分是羟基官能材料。本发明中，多元醇是优选的羟基官能材料。本发明中涉及的多元醇可以具有任何的分子量，包括通常被称为“链扩展剂”或“扩链剂”的分子量相当低（例如，平均分子量小于约 250）的多元醇，

以及那些高分子量的多元醇。当多元醇与异氰酸酯官能组分,例如聚异氰酸酯反应后,可以形成氨基甲酸酯链接。

[0044] 通常,本发明优选使用的多元醇可由式 I 和 II 表示。

[0045] I HO-W-OH

[0046] II W(OH)_n

[0047] 其中, n 大于等于 3, W 代表脂肪基,芳基,氧化亚烷基,它们的组合,它们聚合物或它们共聚物。在式 II 中, W 是 n 价的。优选的 W 是聚亚烷基,聚氧化亚烷基或它们的组合。

[0048] 用于本发明的多元醇的实例包括-但并不局限于聚酯多元醇(例如,内酯多元醇)和它们的环氧烷(例如,环氧乙烷,1,2-环氧丙烷,1,2-环氧丁烷,2,3-环氧丁烷,环氧异丁烷和表氯醇)加合物,聚醚多元醇(例如,聚环氧烷多元醇,例如聚环氧丙烷多元醇,聚环氧乙烷多元醇,环氧丙烷环氧乙烷共聚物多元醇,和聚氧化四亚甲基多元醇;聚氧化环烯烃多元醇,聚硫醚和它们的环氧烯烃加合物),聚亚烷基多元醇,它们的混合物和由它们得到的共聚物。

[0049] 当采用多元醇的共聚物时,化学结构相似的重复单元可能会以无规的或以链段形式分布于整个共聚物中。类似地,共聚物中化学结构相似的重复单元可能以任何合适的有序状存在。举例来说,在共聚物中,氧化亚烷基重复单元可以是内部基团也可以是末端基团。氧化亚烷基重复单元可能会无规的或以链段形式分布于共聚物中。

[0050] 当采用分子量较高的多元醇(也就是说,多元醇的重均分子量至少约为 2000)时,多元醇组分优选为高纯度的(也就是说,多元醇接近于它的理论官能度,例如,对二醇来说是 2.0,对三醇来说是 3.0,等等),如美国专利 No. 6,642,304(Hansen et. al) 和 6,518,359(Clemens et al) 中所描述的那样。这些高纯度的多元醇中多元醇分子量和单醇 wt% 的比例至少在 800 左右,优选是至少在 1000 左右,更优选是至少在 1500 左右。举例来说,具有 8% (质量比) 的单醇、分子量为 12,000 的多元醇的这一比例的值约为 1,500 (也就是说,12,000/8 = 1500)。优选,高纯度多元醇含有约 8wt% 或更少的单醇。

[0051] 一般地,随着多元醇分子量的增加,多元醇中存在的单醇的比例也会增加。举例来说,分子量等于或低于约 3000 的多元醇优选含有小于约 1wt% 的单醇。分子量大于约 3000 到约 4000 的多元醇优选含有小于约 3wt% 的单醇。分子量大于约 4000 到约 8000 的多元醇优选含有小于约 6wt% 的单醇。分子量大于约 8000 到约 12000 的多元醇优选含有小于约 8wt% 的单醇。高纯度多元醇的例子包括商品名为 ACCLAIM,可从 Bayer Corp. of Houston, Texas 得到的那些。

[0052] 采用高纯多元醇的其它好处包括不必达到不需要的交联程度即能够形成具有相对高的分子量的聚合物。聚合物形成过程中,过度交联会影响二乙炔进行自组装的能力。

[0053] 当采用更高官能度的多元醇,即三醇时,交联量可以通过封端剂来控制,如在申请人的共同未决的申请号为 10/742,420 的美国专利申请“Polyurethane-based Pressure Sensitive Adhesives and Methods of Manufacture”中所描述的那样。除了用作异氰酸酯反应性组分外,更高官能度的多元醇还可以被用于作用于异氰酸酯反应性组分的二醇的供应源。经过转换后,认为更高官能度的多元醇的反应产物为二醇,如在美国专利 No. 6,642,304(Hansen et. al) 和 6,518,359(Clemens et al) 中所描述的那样。当采用三醇制备二醇时,除反应性乳化化合物外,酯-酸反应产物也有利于乳化效果,这在下面本发

明基于聚氨酯的分散体的制备过程中进行了描述。

[0054] 为使通式涵盖更广的范围,可以将两种或更多的异氰酸酯反应性材料,例如多元醇用作异氰酸酯反应性组分。举例来说,不同分子量二元醇的混合物可以用作异氰酸酯反应性组分,如在美国专利(专利号:6,642,304, Hansen et. al)中所主要描述的那样。

[0055] 含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分

[0056] 本发明还提供了至少一种含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分。在大部分实施方式中,含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分都是羟基官能材料。优选用于本发明的羟基官能材料是二乙炔多元醇。本发明中涉及的多元醇可以具有任意的分子量,包括相对低分子量的多元醇。二乙炔二醇可以通过合成得到,例如通过炔醇的格拉泽偶联形成所需的二乙炔二元醇,就如在 Siemsen, P.; Livingston R.C.; Diederich F., *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(15), 2632-2657 中所描述的那样。

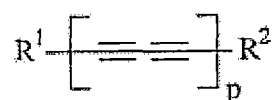
[0057] 发生颜色变化所需要的最小的二乙炔浓度将部分取决于所添加的二乙炔二醇。由二乙炔二醇所引起的聚合物的颜色变化部分取决于乙炔基和反应性氢原子间的线性碳氢链的长度。在大部分实施例中,当采用乙炔基和反应性氢原子间至少具有 2 个碳原子链的二乙炔二醇时,在含有二乙炔的氨基甲酸酯聚合物体系中获得最优的颜色变化。在大部分实施例中,二乙炔二元醇中的碳原子链具有 4, 5 或 6 个碳原子。在一些实施方式中,二乙炔二元醇中的碳原子链具有小于 9 个的碳原子。二乙炔二元醇的选择还将影响到二次显色响应的强度。

[0058] 在某些实施方式中,二乙炔二元醇至少要占所添加的所有羟基摩尔数的 10mol%。在其它的实施方式中,二乙炔二元醇大约要占所添加的所有羟基摩尔数的 30mol%, 或所添加的羟基摩尔数的约 2wt%。

[0059] 可用于本发明中的二乙炔反应性多元醇的实例包括但并不局限于: 5,7- 十二烷二炔-1,12- 二醇; 6,8- 十四烷二炔-1,14- 二醇; 7,9- 十六烷二炔-1,16- 二醇; 8,10- 十八烷二炔-1,18- 二醇; 9,11- 二十烷二炔-1,20- 二醇和 3,5- 八烷二炔-1,8- 二醇。

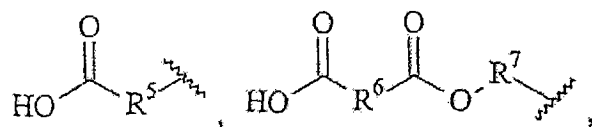
[0060] 在某些实施方式中,含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分带有其它的异氰酸酯反应性的官能团,例如羧基或酯作用下可以活化的基团。带有这些基团的合适的二乙炔化合物有许多,包括在申请人的共同未决的美国专利申请 10/325,276 和公开的专利申请 2004/0126897 和 2004/0132217 中所公开的那些化合物。此类二乙炔化合物具有下式所示结构的那些。

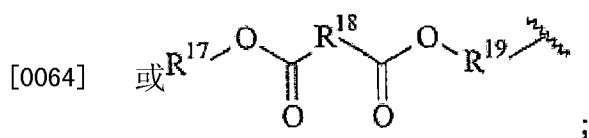
[0061]



[0062] 其中, R^1 是

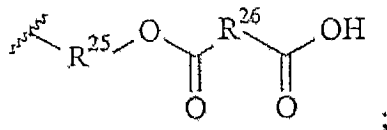
[0063]





[0065] R^2 是

[0066]



[0067] R^5, R^7, R^{19} 和 R^{25} 是各自独立的亚烷基; R^6, R^{18} 和 R^{26} 是各自独立的亚烷基, 亚烯基或亚芳基; R^{17} 是一个酯活化基团; p 等于 1 到 5; 并且 R^1 和 R^2 不相同。

[0068] R^5 的实例包括 C_1-C_{14} 的亚烷基和 C_1-C_3 的亚烷基。 R^5 的其它实例还有亚乙基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 和三亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)。

[0069] 当 R^6 是亚烷基时, 它的实例包括 C_1-C_{14} 的亚烷基和 C_1-C_3 的亚烷基。 另外当 R^6 是亚烷基时, 它的实例还有亚乙基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 和三亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)。 当 R^6 是亚烯基时, 它的实例包括 C_2-C_8 的亚烯基和 C_2-C_4 的亚烯基。 当 R^6 是亚烯基时, 它的另外一个实例是亚乙烯基 ($-\text{C}=\text{C}-$)。 当 R^6 是亚芳基时, 它的实例包括 C_6-C_{13} 的亚芳基, 和亚苯基。 当 R^6 是亚芳基时, 它的另外一个实例是 1,2-亚苯基。

[0070] R^7 的实例包括 C_1-C_{14} 的亚烷基和 C_2-C_9 的亚烷基。 R^7 的其它实例还有亚乙基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 三亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 四亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 五亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 六亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 七亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 八亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 和九亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)。

[0071] R^{17} 的实例包括那些可以促使相邻的酯基向酰基转换的基团。这些可活化酯基的基团包括五氟苯酚, 五氯苯酚, 2,4,6-三氯苯酚, 3-硝基苯酚, N-羟基丁二酰亚胺, N-羟基酞酰亚胺和例如 M. Bodanszky 在“Principles of Peptide Synthesis” (Springer-Verlag, 1984) 一书中所公开的那些基团。 R^{17} 的另一个实例是 2,5-二氧-1-吡咯烷基。

[0072] 当 R^{18} 为亚烷基时, 它的实例包括 C_1-C_{14} 的亚烷基和 C_1-C_3 的亚烷基。 当 R^{18} 为亚烷基时, 它的另外的实例包括亚乙基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 三亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)。 当 R^{18} 是亚烯基时, 它的实例包括 C_2-C_8 的亚烯基, 和 C_2-C_4 的亚烯基。 当 R^{18} 是亚烯基时, 它的另外一个实例是亚乙烯基 ($-\text{C}=\text{C}-$)。 当 R^{18} 是亚芳基时, 它的实例包括 C_6-C_{13} 的亚芳基, 和亚苯基。 当 R^{18} 是亚芳基时, 它的另外一个实例是 1,2-亚苯基。

[0073] R^{19} 的实例包括 C_1-C_{14} 的亚烷基和 C_2-C_9 的亚烷基。 R^{19} 的其它实例还有亚乙基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 三亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 四亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 五亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 六亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 七亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 八亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 和九亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)。

[0074] R^{25} 的实例包括 C_1-C_{14} 的亚烷基和 C_2-C_9 的亚烷基。 R^{25} 的其它实例还有亚乙基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 三亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 四亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 五亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 六亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 七亚甲基

($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 八亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 和九亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)。

[0075] 当 R^{26} 为亚烷基时, 它的实例包括 C_1-C_{14} 的亚烷基和 C_1-C_3 的亚烷基。当 R^{26} 为亚烷基时, 它的另外的实例包括亚乙基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 三亚甲基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)。当 R^{26} 是亚烯基时, 它的实例包括 C_2-C_8 的亚烯基, 和 C_2-C_4 的亚烯基。当 R^{26} 是亚烯基时, 它的另外一个实例是亚乙基 ($-\text{C}=\text{C}-$)。当 R^{26} 是亚芳基时, 它的实例包括 C_6-C_{13} 的亚芳基和亚苯基。当 R^{26} 是亚芳基时, 它的另外一个实例是 1,2- 亚苯基。

[0076] 为使通式涵盖更广的范围, 可以将两种或更多的含有二乙炔的异氰酸酯反应性材料, 例如上文所描述的那些, 用作含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分。例如, 二乙炔二元醇的混合物可以用作含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分。

[0077] 异氰酸酯官能组分

[0078] 异氰酸酯反应性的和含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分在基于聚氨酯的含有二乙炔的预聚物的形成过程中, 与异氰酸酯官能组分进行反应。异氰酸酯官能组分可以是含有一种异氰酸酯官能材料, 或者是异氰酸酯官能材料的混合物。聚异氰酸酯, 包括它们的衍生物 (例如, 脲, 缩二脲, 脲基甲酸酯, 聚异氰酸酯的二聚物和三聚物, 以及它们的混合物) (这里统称聚异氰酸酯) 都是异氰酸酯官能组分的优选材料。聚异氰酸酯具有至少两个异氰酸酯官能团, 与优选的羟基官能的含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分反应后可形成氨基甲酸酯链接。

[0079] 一般地, 二异氰酸酯是优选的聚异氰酸酯。可用于本发明的特别优选的二异氰酸酯的结构通常如式 III 所示。

[0080] $\text{OCN}-\text{Z}-\text{NCO}$

[0081] (III)

[0082] 其中, Z 代表任何合适的二价基团, 它可以是, 例如聚合物或寡聚物的基团。例如, Z 可以基于亚芳基 (例如, 亚苯基), 亚芳烷基, 亚烷基, 环亚烷基, 聚硅氧烷 (例如, 聚二甲基硅氧烷) 基, 或聚氧化亚烷基 (例如, 聚氧化亚乙基, 聚氧化亚丙基, 聚氧化四亚甲基) 链段和它们的混合物。优选, Z 具有约 1 到约 20 个碳原子, 更优选的是具有约 6 到约 20 个碳原子。

[0083] 例如, Z 可以选自 2,6- 甲代亚苯基; 2,4- 甲代亚苯基; 4,4'- 亚甲基二亚苯基; 3,3'- 二甲氧基-4,4'- 二亚苯基; 四甲基-间-亚二甲苯基; 4,4'- 亚甲基二环亚己基; 3,5,5- 三甲基-3- 亚甲基环亚己基; 1,6- 六甲撑; 1,4- 环亚己基; 2,2,4- 三甲基环亚己基; 或聚合的或寡聚的亚烷基, 亚芳烷基或氧化亚烷基及它们的混合物。当 Z 是聚合的或寡聚的材料时, 它可以包括例如氨基甲酸酯链接。

[0084] 除了选择含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分外, 用作异氰酸酯官能材料的聚异氰酸酯的类型也可能影响含有二乙炔的氨基甲酸酯聚合物的性能, 例如颜色变化。二异氰酸酯的结构和它在所得聚合物链中的位置 (例如聚合物链中氨基甲酸酯链接间的距离和氨基甲酸酯链接间的原子组成) 可以影响聚合物的柔顺性。柔顺性差的链接通常会阻碍二乙炔链段的自组装, 并且可能会对颜色变化有潜在影响。

[0085] 二异氰酸酯的结构也可以影响含有二乙炔的氨基甲酸酯聚合物的性能, 例如颜色变化。例如, 在某些聚合物体系中, 直链的伯二异氰酸酯或聚合物主链的线性有助于分子水

平上的自组装。然而,基本上,本发明中可使用任何可以与异氰酸酯反应性材料反应的二异氰酸酯。这些二异氰酸酯的实例包括 – 但并不局限于 – 芳香族二异氰酸酯 (例如,2,6- 甲代亚苯基二异氰酸酯;2,5- 甲代亚苯基二异氰酸酯;2,4- 甲代亚苯基二异氰酸酯;间亚苯基二异氰酸酯;5- 氯-2,4- 甲代亚苯基二异氰酸酯;和 1- 氯甲基-2,4- 二异氰基苯),芳香 – 脂肪族二异氰酸酯 (例如,间亚二甲苯基二异氰酸酯和四甲基 – 间亚二甲苯基二异氰酸酯),脂肪族二异氰酸酯 (例如,1,4- 二异氰基丁烷;1,6- 二异氰基己烷;1,12- 二异氰基十二烷和 2- 甲基-1,5- 二异氰基戊烷)和环状脂肪族二异氰酸酯 (例如亚甲基二环亚己基-4,4'- 二异氰酸酯;3- 异氰基甲基-3,5,5- 三甲基环己基异氰酸酯 (异佛乐酮二异氰酸酯);2,2,4- 三甲基己基二异氰酸酯;和环亚己基-1,4- 二异氰酸酯),和其它由两个异氰酸酯官能团封端的化合物 (例如,甲代亚苯基-2,4- 二异氰酸酯封端的聚环氧丙烷多元醇上的二氨基甲酸酯)。特别优选的二异氰酸酯包括 4,4'- 亚甲基双 (苯基异氰酸酯);4,4'- 亚甲基双 (环己基异氰酸酯)和六甲撑二异氰酸酯。

[0086] 也可利用其它的聚异氰酸酯,例如与二异氰酸酯结合,用作聚异氰酸酯组分。例如,可以采用三异氰酸酯。三异氰酸酯包括 – 但并不局限于 – 多官能异氰酸酯,例如从缩二脲,异氰酸酯,加合物和其类似物衍生出的那些化合物。一些可商购的聚异氰酸酯包括,宾西法尼亚州匹斯堡市的拜耳公司提供的 DESMODUR 和 MONDUR 系列部分;密歇根州米兰市的道化学公司旗下的一个企业集团 – 道塑料公司提供的 PAPI 系列。优选的三异氰酸酯包括拜耳公司提供的那些商标为 DESMODUR N-3300 和 MONDUR 489 的产品。

[0087] 反应性乳化化合物

[0088] 在制备本发明的基于聚氨酯的分散体时,其它组分通常至少能与一种反应性乳化化合物反应。反应性乳化化合物包含至少一个阴离子官能团,阳离子官能团,能够形成阴离子或阳离子官能团的基团或它们的混合物。此处,“反应性乳化化合物”指的是一种由于具有至少一个可电离基团而可以用作内乳化剂的化合物。

[0089] 反应性乳化化合物能够和至少一种异氰酸酯反应性,含有二乙炔的异氰酸酯反应性和异氰酸酯官能组分反应,以被结合到聚氨酯预聚物中。这样,反应性乳化化合物至少含有一个,优选至少两个异氰酸酯或氢反应性 (例如羟基反应性的) 基团。异氰酸酯和氢反应性基团包括,例如异氰酸酯,羟基,巯基和胺基在内的许多基团。

[0090] 在聚氨酯预聚物中结合上反应性乳化化合物后使得聚氨酯预聚物能够在水中分散并得到聚合物。而且,这些分散体通常不需要外乳化剂,如表面反应性剂来保持其稳定性。

[0091] 优选,反应足量的反应性乳化化合物,使得在制备可稳定储存的分散体时可以不必要采用另外的乳化剂。当采用足量的反应性乳化化合物时,聚氨酯预聚物能够在较小的剪切力下分散成更细的颗粒,这比以前采用的许多的常规分散体时才可能达到的效果还要好。足量通常是指生成的基于聚氨酯的聚合物含有至少约 0.5wt%,更优选至少约 0.75wt%的、由反应性乳化化合物生成的链段。低于此量,生成的聚氨酯可能会难于分散,并且这种分散可能不稳定 (也就是说,在温度高于室温,或温度高于 20℃时可能会发生破乳和 / 凝胶)。然而,如果采用含有聚环氧乙烷的多元醇,形成稳定分散所需的反应性乳化化合物的用量将会减少。

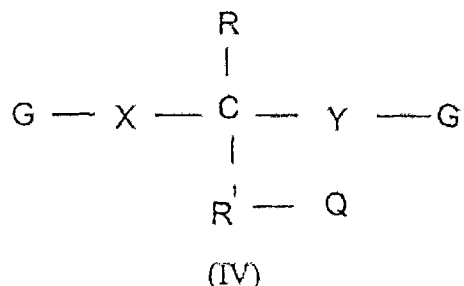
[0092] 另一方面,在反应中采用反应性更高的乳化化合物可能会导致不稳定的分散或生

成对潮湿敏感的组合物。在一些实施方式中,基于聚氨酯的聚合物优选包括不多于 5wt%,更优选不多于 3wt% 的由反应性乳化化合物生成的链段。

[0093] 在某些实施方式中,当与异氰酸酯反应性(例如多元醇)和异氰酸酯官能(例如聚异氰酸酯)组分反应时,反应性乳化化合物包括至少一个阴离子官能团或能够形成这样一个基团的基团(亦即阴离子形成基团)。反应性乳化化合物的阴离子官能团或阴离子形成基团可以是任何能够促使反应性乳化化合物离子化的合适的基团。例如,合适的基团包括羧酸酯,硫酸酯,磺酸酯、磷酸酯和类似的基团。

[0094] 带有阴离子官能团的反应性乳化化合物的优选结构通常如式 IV 所示。

[0095]



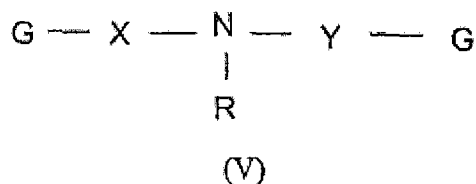
[0096] 其中, G 是 OH, NHR 或 SH, 并且其中 Q 带负电的部分选自 COO^- 和 SO_3^- , 或离子化时能够形成这种带负电的部分的基团。每个 X, Y 和 R' 可以相同也可以不同; X, Y, R 和 R' 独立选自从不具有反应性官能团的脂肪族有机基团(如不具有反应性官能团的亚烷基), 优选具有约 1 到约 20 个碳原子, 和其组合的基团, 限制条件为: (i) R 可以是氢; (ii) 假如 Q 是 COO^- 和 SO_3^- 的话, R' 不是必需的。

[0097] 作为一个实例, 对本发明中涉及的某些实施方式来说, 二羟甲基丙酸(DMPA) 是一个有用的反应性乳化化合物。而且, 2,2-二羟甲基丁酸, 二羟基马来酸和磺酸聚酯二醇是其它的有用的反应性乳化化合物。

[0098] 在某些实施方式中, 当与异氰酸酯反应性(例如多元醇)和异氰酸酯官能(例如聚异氰酸酯)组分反应时, 反应性乳化化合物包括至少一个阳离子官能团或能够形成这样一个基团的基团(亦即阳离子形成基团)。反应性乳化化合物的阳离子官能团或阳离子形成基团可以是任何能够促使反应性乳化化合物离子化的合适的基团。在大部分实施方式中, 反应性乳化化合物是胺。

[0099] 带有阳离子官能团的反应性乳化化合物的优选结构如式 IV 所示。

[0100]



[0101] 其中, G 是 OH, NHR 或 SH。每个 X, Y 可以相同也可以不同; X, Y 和 R 独立选自不含反应性官能团的脂肪族有机基团(如不含反应性官能团的亚烷基), 优选具有 1 到 20 个碳原子, 和其组合, 条件是 R 也可以是氢。

[0102] 取决于所需的应用, 阴离子或阳离子的反应性乳化化合物可能是优选的。例如当应用于生物方面时, 含阳离子反应性官能团的乳化剂可能更加优选。在那种环境中, 聚合物

的阳离子性质可以使它与其它添加剂,例如抗菌剂间潜在的相互作用降到最小。这在例如药物应用中可能是受到特殊的关注的。

[0103] 其它的可用作反应性乳化化合物的有用化合物包括美国专利 NO. 5, 554, 686 中所描述的那些水溶性化合物。本技术领域普通技术人员已知,许多反应性乳化化合物可用于本发明中。

[0104] 任选的扩链剂

[0105] 本技术领域的普通技术人员都知道,根据聚合物形成时是否采用的是 100% 固相,溶剂相或是水相体系,可以选择适当的扩链剂对预聚物进行扩链。

[0106] 当扩链剂含有多元胺时,任何含有至少两个胺基官能团的合适化合物都可以用于多元胺。例如,所述化合物可以是二胺,三胺等。多元胺的混合物也可以用作扩链剂。可用于本发明中的多元胺包括但并不局限于,聚氧化亚烷基多元胺,亚烷基多元胺和聚硅氧烷基多元胺。二胺是优选的多元胺。

[0107] 聚氧化亚烷基多元胺可以是,例如,聚氧化亚乙基多元胺,聚氧化亚丙基多元胺,聚氧化四亚甲基多元胺,或是它们的混合物。聚氧化亚乙基多元胺尤其可用于药物应用中,例如需要高的气体传送介质和 / 或吸水性时。

[0108] 许多聚氧化亚烷基多元胺都可商购得到。例如,聚氧化亚烷基二胺有 D-230, D-400, D-2000, D-4000, DU-700, ED-2001 和 EDR-148 等 (德克萨斯州的休斯顿的猎人公司可提供,商标为 JEFFAMINE)。从德克萨斯州的休斯顿的猎人公司可得到的诸如商标为 T-3000 和 T-5000 的代表性的聚氧化亚烷基三胺产品。

[0109] 亚烷基多元胺包括,举例说,乙二胺;二亚乙基三胺;三亚乙基四胺;丙二胺;丁二胺;六亚甲基二胺;环亚己基二胺;对二氮己环;2- 甲基对二氮己环;亚苯基二胺;甲代亚苯基二胺;亚二甲苯基二胺;三 (2- 氨基乙基) 胺;3,3' - 二硝基对二氨基联苯;4,4' - 亚甲基双 (2- 氯苯胺);3,3' - 二氯 -4,4' - 二苯基二胺;2,6- 二氨基吡啶;4,4' - 二氨基二苯基甲烷;和薄荷烷二胺;间二甲苯二胺;异佛乐酮二胺和二哌啶基丙烷。许多亚烷基多元胺也可商购得到。例如,特拉华州威尔明顿的杜邦化学公司可提供诸如商标为 DYTEK 和 DYTEK EP 的亚烷基二胺。

[0110] 基于聚氨酯的聚合物的制备

[0111] 一般的,使异氰酸酯反应性组分,含有二乙炔的异氰酸酯反应性组分和异氰酸酯官能组分,一起和反应性乳化化合物进行反应,形成异氰酸酯封端的含有二乙炔的聚氨酯预聚物 (即,平均分子量小于约 50,000 的聚合物)。一旦形成,所述聚合物通常含有平均小于 2.5 个异氰酸酯官能团。在许多实施方式中,预聚物上的异氰酸酯官能团的平均数量在 1.8 到 3 之间。一般地,反应物料的异氰酸酯官能团和异氰酸酯反应性官能团的比优选在约 1.1 到约 2.5 之间,更通常是约 1.5。假如异氰酸酯官能团和异氰酸酯反应性官能团的比小于此优选值的话,依照本发明的一个方面,该预聚物的粘度可能过高而不能用于形成分散体。

[0112] 在许多应用中,可以使用催化剂通过增加反应动力而促进反应进行,并能在给定的反应时间内帮助分子量的增加。合适的催化剂包括在美国专利 No. 5, 554, 686 中所列出的那些。优选的催化剂是二月桂酸二丁基锡催化剂 (DBTDL)。在那些需要较高分子量的应用中,催化剂将会有助于所得聚合物体系的分子量。

[0113] 然后,当在溶剂相或是水相体系中制备聚合物时,任选用扩链剂(例如,水(包括环境湿气),多元胺,相对低分子量的多元醇(即,重均分子量小于约 250 的多元醇)和它们的组合)对异氰酸酯封端的预聚物进行扩链,以提高它们的分子量。在对异氰酸酯封端的预聚物进行扩链前,一般将预聚物首先引入到分散介质或溶剂介质中(例如水或诸如 N-甲基吡咯烷酮,丙酮,甲乙酮(MEK)或它们的组合物的有机溶剂)。在预聚物体系中加入有机溶剂也可以帮助降低预聚物的粘度,这有利于形成分散体。在许多实施方式中,反应是在固体含量为约 20% 的溶液中进行。

[0114] 通常在水相体系中,为了更容易地将聚氨酯预聚物分散在分散介质中,通常还会在聚氨酯预聚物中加入能够与反应性乳化剂进行反应的中和剂。这些中和剂作为成盐化合物记载于如美国专利 No. 5, 554, 686。反应性乳化剂的性质,也就是说,不管是阳离子基的还是阴离子基的,均将决定所采用的中和剂的类型。例如说,碱,诸如叔胺或碱金属盐,可用作中和剂来中和聚合物链上的任何阴离子形成基团,以便于在分散介质中更好的分散所述的聚氨酯预聚物。可以在将其引入到分散介质中前在聚氨酯预聚物中加入中和剂,或者也可以在将聚氨酯预聚物引入到分散介质后再进行中和。在许多实施方式中,中和剂在分散的同时引入。

[0115] 在水相体系中,可以通过异氰酸酯官能团和水,至少一种多元胺或它们的混合物的反应,在分散步骤中对预聚物进行扩链。异氰酸酯官能团与水反应形成不稳定的氨基甲酸。然后氨基甲酸转化成伯胺和二氧化碳。伯胺与所述聚氨酯预聚物中任何剩余的异氰酸酯官能团反应形成脲链接。当扩链剂中含有多元胺时,多元胺与预聚物的异氰酸酯官能团反应形成脲链接。这样,所得到的基于聚氨酯的聚合物其中就会同时含有氨基甲酸酯和脲链接。

[0116] 对大多数聚合物体系而言,分子量分布的影响将至少与平均分子量一样大,也就是说,分子量分布可以影响聚合物最终的显色与压色行为。低分子量的链有助于提供对可见显色响应所需的自组装度,而高分子量的链则可提供足够的缠结以转移施加于共轭网络上的外加压力的能量,从而产生二次显色响应。

[0117] 数均分子量在 30,000-50,000 之间的高分子量的含有二乙炔的聚合物体系,可发生颜色变化,并且当涂布成膜时还可提高所得聚合物的整体性。如数均分子量在 5,000-10,000 之间的低分子量的含有二乙炔的聚合物体系,固化时可以很容易的改变颜色。然而,从它涂布成的膜表现的剥离强度和剪切强度的性能来看,它很少乃至没有整体性。

[0118] 应用

[0119] 不管基于聚氨酯的聚合物是从溶剂体系还是从水相体系制备的,一旦溶液或分散相形成,就可以很容易的把它涂布到基材上,任选可进行干燥,并然后采用任何合适的辐射源进行固化。辐射源包括紫外光,伽马射线,电子束(e⁻束)和日光。将含有二乙炔的聚合物暴露于辐射下就会产生从无色到通常为红色或蓝色的颜色变化。在大部分实施方式中,聚合物是采用紫外(UV)辐射源进行固化的。在聚合物中观察到的颜色变化取决于所用的辐射源类型,但色彩强度,也就是色度则部分的由施加的辐射剂量决定。

[0120] 当受到刺激时,例如溶剂(溶剂化显色),温度(热致显色)的改变和施加压力(压电显色),此聚合物可以表现出辐射后的,或者说是二级的颜色变化。当受到刺激时,聚合物

网络还将经历另一个从变化的色彩到二级色彩的颜色（例如黄色）变化。这个二级颜色变化可能是可逆的，这取决于所选的起始原料。

[0121] 颜色变化所需的时间可能会影响起始原料的选择。对于不需要快速颜色变化的应用，聚合物体系所需的较长的自组装的时间可能会决定原料的选择。

[0122] 可以将基于聚氨酯的含有二乙炔的聚合物与其它材料进行混合以形成压敏粘合剂 (PSA)。利用基于聚氨酯的含有二乙炔的聚合物形成的 PSA 中可以包括各种各样的添加剂和其它改性剂。例如，填料，例如气相法白炭黑，纤维（例如，玻璃，金属，无机或有机纤维），炭黑，玻璃或水泥微球 / 微球，粒子（例如，金属，无机或有机粒子），聚芳胺（例如，特拉华州威尔明顿市的杜邦化学公司可提供的、商标为 KEVLAR 的纤维），和其它可添加的类似物，一般地，只要所添加的添加剂不对最终 PSA 组合物的所需性能产生决定性影响的话，每 100 重量份的基于聚氨酯的聚合物中可添加多达约 50 份左右的添加剂。

[0123] 其它添加剂，例如染料，惰性流体（例如，碳氢油），增塑剂，增黏剂，颜料，阻燃剂，稳定剂，抗氧剂，增容剂，抗菌剂（例如氧化锌），导电体，导热体（例如氧化铝，氮化硼，氮化铝和镍粒子），等可混入这些组合物中，一般地，添加量大约占组合物总体积的约 1% 到约 50%。应注意，尽管可以添加增黏剂和增塑剂，但对于本发明基于聚氨酯的组合物的 PSA 性能来说，这些添加剂不是必需的。

[0124] PSA 涂层可以在各种基材上形成。举例说，可以将 PSA 应用到薄片产品（例如装饰的，反射的和几何的），标签和磁带背面。所述基材可以是任何合适的材料，这决定于应用目的。典型的基材包括无纺布，纸，聚合物膜（例如，聚丙烯（例如两向拉伸聚丙烯 (BOPP)），聚乙烯，聚脲，聚氨酯或聚酯（例如，聚对苯二酸乙烯酯）），或离型膜（例如，硅基离型膜）。

[0125] 取决于所需的应用和起始原料的选择，聚合物的特性从坚韧的热塑性塑料到几乎无整体性的无定形材料均可。含有二乙炔的聚合物还可以用作某种选定的共混物的添加剂，例如丙烯酸 PSA，但还依然能够保持它们的发色特性，如 2004 年 8 月 19 日提交的题为“Polydiacetylene Polymer Blends”的申请人的共同未决的美国专利申请 10/922,091 中所描述的那样。

[0126] 通过下述的实施例对本发明的目标与优点进行了进一步的描述，但这些实施例中所述的具体的材料和它的量，与其它的情况和细节一样，不应解释为不适当地限制本发明。

[0127] 实施例

[0128] 这些实施例仅仅是为了达到说明的目的，并不意欲限制所附的权利要求的范围。实施例和说明书的其他部分中所有的份数，百分数，比例等，除非另有所指，都是基于重量的。而且，实施例和说明书的其他部分中的分子量，除非另有所指，都是基于重均分子量的。采用的溶剂都是从 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin 购得的。

[0129] 分散体的涂布与测试

[0130] 下述实施例中描述的分散体是通过 75 规格的麦耶杆涂布到经过氮电晕处理的 PET 上的，形成的干膜厚度为 20-30 微米 (0.8-1.2 个千分之一英寸)。涂布后的膜在周围环境中干燥 1 小时，70℃ 下干燥 10 分钟，然后在 23℃ 和 50% R. H. 条件下过夜。采用下面所列的方法对样品的 180° 剥离粘结强度和剪切强度进行测试。采用 300W 的高压水银灯对薄膜进行紫外辐射，以每分钟 50 英尺的速度通过两次。对 UV 辐射前后涂层的颜色的色度值 (C*) 和色调角 (h°) 进行记录。辐射前后色度值和色调角采用 528L 型的 X-Rite 光密

度计进行测量。

[0131] 180° 粘结剥离

[0132] 粘结剥离测试与 ASTM D3330-90 中所描述的测试方法相类似,只是将测试中所描述的不锈钢基材换成玻璃基材(基于此目的,也可称为“玻璃基材粘结剥离测试”)。将按上述的方法制备的薄膜样品切成 1.27 厘米的样品条。将这些样品条通过一个正压在其上的 2 千克的辊粘到一个 10×20 厘米大小,清洁的、用溶剂清洗过的玻璃试样块上。将这个连在一起的组合装置在室温下放置大约 1 分钟。

[0133] 采用 IMASS 滑动/剥离测试仪(3M90 型,由 Instrumentors Inc.; Strongsville, OH 商购)对采用上述方法制备的每个样品都进行 180° 粘结剥离测试,剥离速度为 2.3 米/分(90 英吋/分),每五秒收集一次数据。每个组合物都测试两个样品。所报道的粘结剥离值是两个样品各自的粘结剥离值的平均值。

[0134] 剪切强度

[0135] 剪切强度的测试与 ASTM D3654-88 中所描述的测试方法相类似。将按上述的方法制备的薄膜样品切成 1.27×15 厘米的样品条。然后将各样品条粘到一个不锈钢板上,这样每个样品条的一个 1.27×1.27 厘米的部分与板形成紧密接触,所述样品条的另外一端则悬空。

[0136] 将粘有样品条的板放到架子上,使板与样品条伸展的自由端形成 178° 角。以悬重方式在样品条的自由端施加 1 千克的力,将样品条拉紧。为了更精确的确定被测试样品条的支撑力,采用了比 180° 小 2° 的角以抵消可能存在的剥离力,这样就可以保证只对剪切力进行测量。

[0137] 对各样品条从测试板上分离所需的时间进行记录,并将其作为剪切强度值。每个测试进行 10,000 分钟,除非它在早期(即所记录的时间)发生粘结失效。

[0138] 缩写词表

[0139]

缩写词或商标	描述
ACCLAIM 4220N	一种聚环氧乙烷封端的聚环氧丙烷二醇,分子量大约为 4000 克/摩尔,OH 当量约为 2000 克/摩尔,由 Bayer Corp., Pittsburgh, PA 商购。
DMPA	2,2-二羟甲基丙酸,由 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin 商购
TEA	三乙胺,由 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin 商购
DBTDL	二月桂酸二丁基锡,由 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin 商购
HDI	六亚甲基二异氰酸酯,由 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin 商购

DAD	结构为 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{C} \equiv \text{CC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 的二乙炔二醇, 具体结构取决于 n 的值
Terathane 2000	聚四氢呋喃 (PTMEG) 二醇, 分子量大约为 2000 克 / 摩尔, OH 当量约为 1000 克 / 摩尔, 由 Du Pont Chemicals, Wilmington, Delaware 商购。
N-MDEA	N- 甲基二乙醇胺, 由 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin 商购。
THF	四氢呋喃, 由 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin 商购。
Aquatac 6085	水相增黏剂, 由 Arizona Chemical, Panama City, FL 商购。
SP	磺酸聚酯二醇, 按美国专利 5, 929, 160 中的实施例 29 的方法制备, 其羟基当量为 340
PEG	分子量为 400 的聚乙二醇寡聚物
PET	聚对苯二甲酸乙二醇酯
FPM	英尺 / 分钟

[0140] 实施例 1

[0141] 第一部分 : 预聚物的制备

[0142] 使用前将多元醇 Terathane 2000 置于 90-100℃ 的真空烘箱中脱水约六小时, 然后冷却至室温。在玻璃反应器中, 将 30.03 重量份的 Terathane 2000, 1.12 重量份的 N-MDEA, 0.74 重量份的 $n = 4$ 的 DAD (亦即 5, 7- 十二烷二炔 -1, 12- 二醇), 146 重量份的 THF, 4.78 重量份的 HDI 和 0.05 重量份的 DBTDL 催化剂进行混合。将玻璃反应器密封, 旋转状态下在 80℃ 的恒温浴中旋转反应 16 小时。

[0143] 第二部分 : 分散体的制备

[0144] 首先制备 0.50 重量份的乙酸和 160 重量份的蒸馏水的预混合物。然后, 在 HC-5000 型 (由 Microfluidics Corp. ; Newton, MA 商购) 的微流体高速搅拌器中, 在线气压为 0.621MPa 时, 将第一部分中制备的 160.00 重量份预聚物分散于所述水 / 乙酸预混合物中。所述分散体在室温下用磁力搅拌棒剧烈搅拌过夜。将分散体按前面所说的方法进行涂布和测试。所得数据列于表 1 中。

[0145] 实施例 1A-1D

[0146] 将前面制备的分散体 30.0 克等分试样的中加入 Aquatac 6085 0.50 克 (实施例 1A), 1.25 克 (实施例 1B), 2.50 克 (实施例 1C) 和 5.00 克 (实施例 1D)。用电磁搅拌器将这些样品在室温下进行强搅拌过夜。然后将这些分散体按前面所说的方法进行涂布和测试。所得数据列于表 1 中。

[0147] 表 1

[0148]

实施例	比例 - 实施例 1 : Aquatac 6085 (固体)	紫外辐射前 的色度 (C*)	紫外辐射后 的色度 (C*)	紫外辐射前的 色调角 (h°)	紫外辐射后的 色调角 (h°)
1	1.0 : 0.0	1.17	29.78	164.7	285.1
1A	1.0 : 0.1	1.16	36.74	162.3	280.8
1B	1.0 : 0.25	1.33	29.01	150.0	279.2
1C	1.0 : 0.5	1.41	20.53	146.9	274.9
1D	1.0 : 1.0	1.75	11.85	142.4	269.2

[0149] 实施例 2

[0150] 第一部分 : 预聚物的制备

[0151] 使用前将多元醇 ACCLAIM 4220N 置于 90-100℃ 的真空烘箱中脱水约六小时, 然后冷却至室温。在玻璃反应器中, 将 30.25 重量份的 ACCLAIM 4220N, 1.09 重量份的 N-MDEA, 0.72 重量份的 $n = 4$ 的 DAD (亦即 5,7- 十二烷二炔 -1,12- 二醇), 143 重量份的 THF, 3.82 重量份的 HDI 和 0.05 重量份的 DBTDL 催化剂进行混合。将玻璃反应器密封, 旋转状态下在 80℃ 的恒温浴中旋转反应 16 小时。

[0152] 第二部分 : 分散体的制备

[0153] 与实施例 1 中相同, 所得数据列于以下表 2 中。

[0154] 实施例 3

[0155] 第一部分 : 预聚物的制备

[0156] 使用前将多元醇 ACCLAIM 4220N 置于 90-100℃ 的真空烘箱中脱水约六小时, 然后冷却至室温。在玻璃反应器中, 将 30.00 重量份的 ACCLAIM 4220N, 1.09 重量份的 N-MDEA, 0.71 重量份的 $n = 4$ 的 DAD (亦即 5,7- 十二烷二炔 -1,12- 二醇), 141 重量份的 THF, 4.14 重量份的 HDI 和 0.06 重量份的 DBTDL 催化剂进行混合。将玻璃反应器密封, 旋转状态下在 80℃ 的恒温浴中旋转反应 16 小时。

[0157] 第二部分 : 分散体的制备

[0158] 首先将 0.50 重量份的乙酸和 164 重量份的蒸馏水预混合好。然后, 在 HC-5000 型 (由 Microfluidics Corp.; Newton, MA 商购) 的微流体高速搅拌器中, 在线气压为 0.621MPa 时, 将第一部分中制备的预聚物 160.00 重量份分散于此水 / 乙酸预混料中。所述分散体在室温下用磁力搅拌棒剧烈搅拌过夜。然后将分散体按前面所说的方法进行涂布和测试。所得数据列于表 2 中

[0159] 实施例 4

[0160] 第一部分 : 预聚物的制备

[0161] 使用前将多元醇 ACCLAIM 4220N 置于 90-100℃ 的真空烘箱中脱水约六小时, 然后冷却至室温。在玻璃反应器中, 将 30.00 重量份的 ACCLAIM 4220N, 1.10 重量份的 N-MDEA, 0.77 重量份的 $n = 4$ 的 DAD (亦即 5,7- 十二烷二炔 -1,12- 二醇), 148 重量份的 THF, 5.27 重量份的 HDI 和 0.06 重量份的 DBTDL 催化剂进行混合。将玻璃反应器密封, 旋转状态下在 80℃ 的恒温浴中旋转反应 16 小时。

[0162] 第二部分 :分散体的制备

[0163] 首先将 0.50 重量份的乙酸和 159 重量份的蒸馏水混合好。然后,在 HC-5000 型(由 Microfluidics Corp.;Newton,MA 商购)的微流体高速搅拌器中,在线气压为 0.621MPa 时,将第一部分中制备的预聚物 160.00 重量份分散于此水 / 乙酸预混料中。然后将分散体按前面所说的方法进行涂布和测试。所得数据列于表 2 中。

[0164] 表 2

[0165]

实施例	预聚物的 NCO/OH	分子量 ($\times 1000$)	紫外辐射前 的色度 (C^*)	紫外辐射后 的色度 (C^*)	紫外辐射前 的色调角 (h°)	紫外辐射后 的色调角角 (h°)
2	1.1	139	1.16	42.08	174.5	273.0
3	1.2	144	1.18	12.72	161.5	255.7
4	1.5	156	1.21	8.07	159.9	254.1

[0166] 实施例 5

[0167] 第一部分 :预聚物的制备

[0168] 使用前将多元醇 Terathane 2000 置于 90-100℃ 的真空烘箱中脱水约六小时,然后冷却至室温。在玻璃反应器中,将 30.22 重量份的 Terathane 2000,6.39 重量份的 SP,0.74 重量份的 $n = 4$ 的 DAD(亦即 5,7-十二烷二炔-1,12-二醇),167 重量份的 THF,4.80 重量份的 HDI 和 0.05 重量份的 DBTDL 催化剂进行混合。将玻璃反应器密封,旋转状态下在 80℃ 的恒温浴中旋转反应 16 小时。

[0169] 第二部分 :分散体的制备

[0170] 在 HC-5000 型(由 Microfluidics Corp.;Newton,MA 商购)的微流体高速搅拌器中,在线气压为 0.621MPa 时,将第一部分中制备的预聚物 160.00 重量份分散于 160.00 份的蒸馏水中。所述分散体在室温下用磁力搅拌棒剧烈搅拌过夜。然后将分散体按前面所说的方法进行涂布和测试。所得数据列于表 3 中。

[0171] 实施例 6

[0172] 第一部分 :预聚物的制备

[0173] 使用前将多元醇 Terathane 2000 置于 90-100℃ 的真空烘箱中脱水约六小时,然后冷却至室温。在玻璃反应器中,将 30.03 重量份的 Terathane 2000,1.12 重量份的 DMPA,0.74 重量份的 $n = 4$ 的 DAD(亦即 5,7-十二烷二炔-1,12-二醇),146 重量份的 THF,4.60 重量份的 HDI 和 0.05 重量份的 DBTDL 催化剂进行混合。将玻璃反应器密封,旋转状态下在 80℃ 的恒温浴中旋转反应 16 小时。

[0174] 第二部分 :分散体的制备

[0175] 首先将 0.75 重量份的 TEA 和 159 重量份的蒸馏水混合好。然后,在 HC-5000 型(由 Microfluidics Corp.;Newton,MA 商购)的微流体高速搅拌器中,在线气压为 0.621MPa 时,将第一部分中制备的预聚物 160.00 重量份分散于此水 / 三乙胺预混料中。所述分散体在室温下用磁力搅拌棒剧烈搅拌过夜。然后将分散体按前面所说的方法进行涂布和测试。所

得数据列于表 3 中。

[0176] 表 3

[0177]

实施例	离子稳定剂	分子量 ($\times 1000$)	紫外辐射前 的色度 (C^*)	紫外辐射后 的色度 (C^*)	紫外辐射前的 色调角 (h°)	紫外辐射后的 色调角 (h°)
1	tert-N(阳离子型)	119	1.17	29.78	164.7	285.1
5	磺酸酯(阴离子型)	66	2.30	27.95	120.4	271.7
6	碳酸酯(阴离子型)	41	2.30	32.90	140.1	273.6

[0178] 实施例 7

[0179] 第一部分:预聚物的制备

[0180] 使用前将多元醇 ACCLAIM 4220N 置于 90-100℃ 的真空烘箱中脱水约六小时,然后冷却至室温。在玻璃反应器中,将 39.73 重量份的 ACCLAIM 4220N,1.48 重量份的 N-MDEA,0.98 重量份的 $n = 4$ 的 DAD(亦即 5,7-十二烷二炔-1,12-二醇),51.30 重量份的丙酮,和 6.98 重量份的 HDI 进行混合。将玻璃反应器密封,旋转状态下在 80℃ 的恒温浴中旋转反应 16 小时。

[0181] 第二部分:分散体的制备

[0182] 首先将 0.67 重量份的乙酸和 132.5 重量份的蒸馏水混合好。然后,在 HC-5000 型(由 Microfluidics Corp.;Newton, MA 商购)的微流体高速搅拌器中,在线气压为 0.621MPa 时,将第一部分中制备的预聚物 90.00 重量份分散于此水/乙酸预混料中。所述分散体在室温下用磁力搅拌棒剧烈搅拌过夜。然后将分散体按前面所说的方法进行涂布和测试。所得数据列于了表 4 中。

[0183] 表 4

[0184]

实施例	紫外辐射前的色度 (C^*)	紫外辐射后的色度 (C^*)	紫外辐射前的色调角 (h°)	紫外辐射后的色调角 (h°)
7	NM	39.38	NM	264.7

[0185] NM = 未测

[0186] 实施例 8

[0187] 将实施例 1-6 的溶液样品按前面所说的方法进行涂布和干燥。采用前面所说的测试方法对这些样品的 180° 剥离和剪切强度进行测试。所得数据列于表 5 中。

[0188] 表 5

[0189]

样品	分散体样品号	剥离 (N/dm)	剪切强度 (minutes)
8A	1	2.4	344

8B	1A	3.5	98
8C	1B	5.9	77
8D	1C	48.4	40
8E	1D	42.4	661
8F	2	4.2	12
8G	3	9.8	149
8H	4	2.4	10,000
8I	5	1.8	140
8J	6	滑动	3

[0190] 实施例 9

[0191] 在玻璃反应器中加入 10 毫升 THF, 2.0 克 PEG, 0.13 克 $n = 4$ 的 DAD (亦即 5,7-十二烷二炔-1,12-二醇), 0.5 克 N-MDEA 和 1.66 克 HDI。然后将反应器密封, 充氮净化 5 分钟, 然后加入 1 滴 DBTDL 催化剂。将此混合物在 65°C 下搅拌加热 6 小时。然后冷却至室温, 放入琥珀色的瓶中, 加入 0.5 克乙酸。所得的混合物在滚瓶中进行混合, 过夜。采用刮刀涂布机将所得溶液涂布到离型膜上, 涂膜厚度为 4 个千分之一英寸 (102 微米), 然后置于 70°C 的烘箱中干燥 10 分钟。

[0192] 实施例 10-12

[0193] 操作步骤与实施例 9 中相同, 反应物料列于表 6 中。所得的溶液亦如实施例 9 中那样进行涂布和干燥。

[0194] 表 6

[0195]

实施例	PEG (克)	HDI (克)	NMDEA (克)	DAD $n = 4$ (克)	乙酸 (克)
10	2.2	1.5	0.33	0.13	0.33
11	1.7	1.79	0.68	0.13	0.68
12	2.2	1.23	0.15	0.11	0.15

[0196] 实施例 13-16

[0197] 将涂布有实施例 9-12 的各干燥溶液的离型膜置于灭菌器 (可从 STERIS 商购) 的过氧乙酸缓冲液中进行灭菌。膜上涂布的溶液的颜色就会从蓝色变成红色或黄色。

[0198] 实施例 17-20

[0199] 将涂布有实施例 9-12 中的各干燥溶液的离型膜置于灭菌器 (可从 STERRAD 商购) 的 6ppmr 过氧化氢溶液中进行灭菌。膜上涂布的溶液的颜色就会从蓝色变成红色或黄色。