

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 175/06 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510092220.2

[43] 公开日 2006年1月18日

[11] 公开号 CN 1721485A

[22] 申请日 2005.6.24

[21] 申请号 200510092220.2

[30] 优先权

[32] 2004.6.25 [33] US [31] 10/877885

[71] 申请人 拜尔材料科学有限责任公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 L·K·金丁 R·R·勒斯勒

R·M·科尼特斯尼

J·麦拉菲尔蒂

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 邹雪梅

权利要求书 3 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

由高度酸官能聚酯制得的聚氨酯分散体

[57] 摘要

一种聚氨酯水分散体(PUD),它包括含有酸官能团的异氰酸酯官能预聚物,通过使含有羧酸官能度的多元醇与多异氰酸酯反应而制得该预聚物。多元醇的分子量(Mn)为100至10000,酸值为25至500mg KOH/g并且羟值为25至500mg KOH/g。该PUD可用于还含有交联剂的涂料组合物。通过将PUD和交联剂的混合物施加到基材的表面上而将这些涂料组合物用于涂布基材。

1、一种双组分涂料组合物，该组合物包括作为第一组分(i)的聚氨酯水分散体和包含聚氨酯用交联剂的第二组分(ii)，该聚氨酯水分散体包含含有酸官能团的异氰酸酯官能预聚物，通过使包括含有羧酸官能度的多元醇在内的多元醇与多异氰酸酯反应而制得该预聚物，其中多元醇的分子量(Mn)为100至10000，酸值为25至500 mg KOH/g 并且羟值为25至500 mg KOH/g，该聚氨酯用交联剂不含游离异氰酸酯基团。

2、权利要求1的涂料组合物，其中组分(i)的多元醇选自聚酯多元醇、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、多羟基聚酯酰胺、多羟基聚硫醚和它们的混合物。

3、权利要求1的涂料组合物，其中组分(i)的多元醇包括具有至少五个碳原子的2,2-双-(羟甲基)-链烷羧酸。

4、权利要求3的涂料组合物，其中2,2-双-(羟甲基)-链烷羧酸是2,2-双-(羟甲基)-丙酸、二羟甲基丙酸、2,2-双-(羟甲基)-丁酸和/或二羟甲基丁酸。

5、权利要求1的涂料组合物，其中组分(i)的多元醇包括含有一个或多个这样的重复单元的聚酯多元醇，该重复单元由具有至少五个碳原子的2,2-双-(羟甲基)-链烷羧酸形成。

6、权利要求5的涂料组合物，其中2,2-双-(羟甲基)-链烷羧酸是2,2-双-(羟甲基)-丙酸、二羟甲基丙酸、2,2-双-(羟甲基)-丁酸和/或二羟甲基丁酸。

7、权利要求1的涂料组合物，其中组分(i)的多异氰酸酯包括含有2至5个异氰酸酯基团的脂族、环脂族、芳脂族和/或芳族多异氰酸酯。

8、权利要求1的涂料组合物，其中组分(i)的多异氰酸酯包括一种或多种选自以下的多异氰酸酯：1,4-二异氰酸根合丁烷、1,5-二异氰酸根合戊烷、1,6-二异氰酸根合己烷、2-甲基-1,5-二异氰酸根合戊烷、1,5-二异氰酸根合-2,2-二甲基戊烷、2,2,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷、2,4,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷、1,10-二异氰酸根合癸烷、1,3-二异氰酸根合环己烷、1,4-二异氰酸根合环己烷、1,3-二-(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4-二-(异氰酸根合甲基)环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷、三异氰酸根合壬烷、 ω, ω' -二异氰酸根合-1,3-二甲基环己烷、1-异氰酸根合-1-甲基-3-异氰酸根合甲基环己

烷、1-异氰酸根合-1-甲基-4-异氰酸根合甲基环己烷、二-(异氰酸根合甲基)降冰片烷、1,5-萘二异氰酸酯、1,3-二-(2-异氰酸根合-2-丙基)苯、1,4-二-(2-异氰酸根合-2-丙基)苯、2,4-二异氰酸根合甲苯、2,6-二异氰酸根合甲苯、2,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、1,5-二异氰酸根合萘、1,3-二(异

5 氰酸根合甲基)苯和它们的混合物。

9、权利要求 1 的涂料组合物，其中组分(i)的多异氰酸酯包括一种或多种含有缩二脲、尿烷、脲二酮、脲基甲酸酯、异氰脲酸酯和/或亚氨基噁二嗪二酮基团的多异氰酸酯加合物。

10、权利要求 1 的涂料组合物，其中分散体的固含量为分散体重量的

10 20%-60%。

11、权利要求 1 的涂料组合物，其中分散体的酸值为 27-240 mg KOH/g。

12、权利要求 1 的涂料组合物，其中分散体进一步包含选自胺类和/或碱金属氢氧化物的中和剂。

13、权利要求 12 的涂料组合物，其中胺类是选自以下的叔胺：N-甲基吗

15 啉、三甲基胺、三乙基胺、三乙醇胺、吡啶、甲基吡啶、苄基二甲基胺、N,N-桥亚乙基哌嗪、N-甲基哌啶、五甲基二亚乙基三胺、N,N-二甲基氨基环己烷、N,N'-二甲基哌嗪、N,N-二甲基苄基胺和它们的混合物。

14、权利要求 1 的涂料组合物，其中在多元醇和多异氰酸酯反应形成预聚物之后，使至少一种羟基或胺官能扩链剂与预聚物进行反应。

20 15、权利要求 14 的涂料组合物，其中羟基官能扩链剂是多元醇。

16、权利要求 14 的涂料组合物，其中胺官能扩链剂是多元胺。

17、权利要求 1 的涂料组合物，其中组分(ii)的交联剂包括选自以下的物质：尿素树脂、三聚氰胺树脂、尿素/三聚氰胺树脂、聚环氧化物、聚氮丙啶、聚碳化二亚胺和它们的混合物。

25 18、权利要求 1 的涂料组合物，其中组分(ii)的交联剂包括聚氮丙啶。

19、权利要求 1 的组合物，其中组分(i)和组分(ii)中之一或二者进一步包含一种或多种选自以下的添加剂：流平剂、湿润剂、流动调节剂、防结皮剂、消泡剂、填料、粘度调节剂、增塑剂、颜料、催化剂、染料、UV 吸收剂、光稳定剂以及热稳定剂和抗氧化降解的稳定剂。

30 20、一种涂布基材的方法，该方法包括：

(a) 将权利要求 10 所述组合物中的组分(i)和(ii)混合以形成混合物；和
(ii) 将混合物施加到基材表面。

21、权利要求 20 的方法，其中通过喷涂、浇注、流涂、刷涂、喷射或辊涂的方式来施用该混合物。

5 22、一种按照权利要求 20 的方法涂布的基材。

由高度酸官能聚酯制得的聚氨酯分散体

5 技术领域

本发明涉及聚氨酯涂料分散体、包含该分散体的组合物以及用这种涂料组合物涂布的基材。

背景技术

10 聚氨酯分散体常用于室温固化或烘烤的涂料配方以应用在各式各样的硬质和柔性基材上，这些基材例如是纸张、木材、金属、乙烯基涂层织物、商用机器外壳和其他塑料部件。希望这些涂层显示出膜硬度、挠性、良好耐水耐磨性以及优异耐溶剂性的结合。

由于许多原因使得聚氨酯水分散体在商业上极为重要。首先，从环境的观点来看，若有的话，它们含有极少量可散发到大气中而引起臭氧损耗、酸雨和
15 可能导致地球生物圈失去化学平衡的挥发性有机化合物（“VOC”）。其次，从经济的角度来考虑，有机溶剂体系往往很昂贵而且聚氨酯水分散体无法负担额外的溶剂成本。

常规单组分(1K)聚氨酯分散体通常不会提供双组分(2K)溶剂基和 2K 水性聚氨酯基体系的性能特征。此外在许多情形下，通过添加聚氮丙啶交联剂可以
20 改善常规聚氨酯分散体的性能。不过，这种 1K 体系无法获得 2K 体系的性能。

Thoma 等人的美国专利 No.5, 177, 141 公开了含有聚氨酯水分散体、水溶性聚合物增稠剂、与水不混溶的有机溶剂、聚氨酯用交联剂和亲水性多异氰酸酯的涂料组合物，该亲水性多异氰酸酯能够促进涂料组合物与基底的粘合，它是一种分散于水中的聚氨酯用交联剂。分散于水中的聚氨酯借助于羧酸酯基
25 团、磺化基团、带有氧化乙烯单元的聚醚侧链和/或带有氧化乙烯单元的末端聚醚链而变成亲水性的。

Howland 等人的美国专利 No.5, 868, 902 公开了一种制备证券纸的方法，该方法包括在施胶纸的一面或两面施加未染色的聚氨酯分散体。聚氨酯分散体可以是单组分预交联的聚氨酯，单组分封端的聚氨酯或通过采用多官能试剂而
30 发生交联的双组分产品，多官能试剂例如三聚氰胺/甲醛预缩合物或聚氮丙啶。

Kamir 等人的美国专利 No.6, 447, 895 公开了一种热蜡纸, 该热蜡纸包括借助于粘合剂而粘贴在基层之上的辐射吸收层和覆盖所述辐射吸收层的热膜; 所述辐射吸收层包含其中分散有红外(IR)吸收材料的树脂基膜。树脂基膜可以源自聚氨酯分散体。

- 5 EP0778156 公开了一种多功能可成像的纸, 它包括基础载体和在其至少一面上的表面涂层, 表面涂层由水基涂料配方形成, 该水基涂料配方包含(i)可交联的聚合物和其交联剂与(ii)颜料的水分散体。

Zhong 的美国专利 No.6, 179, 817 披露了用于可移植性医疗器械的混合涂层, 它包括含有有机酸官能团的聚合物、交联剂和分散在其中的治疗药剂所形成的水分散体或乳液构成的第一层。该涂层还包括含有有机酸官能团的生物活性试剂的水溶液或分散体构成的第二层。水分散体可包括聚氨酯分散体。

Zhong 的美国专利 No.5, 869, 127 公开了一种通过向基材提供连续的生物活性表面涂层而增强基材生物相容性的方法。该方法包括向基材施加第一涂层, 第一涂层包括含有有机酸官能团的聚合物和可与聚合物的有机酸基团反应的过量多官能交联剂所形成的水分散体或乳液。水分散体可包括聚氨酯分散体。

Zhong 的美国专利 No.5, 702, 754 公开了一种带有光滑的亲水性耐磨蚀涂层的导液管或导线。该涂层包括带有有机酸官能团的聚合物和带有能够与有机酸基团反应之官能团的多官能交联剂所形成的水分散体或乳液。水分散体可包括聚氨酯分散体。

GB2242682 公开了一种导电水基涂料组合物, 其包含引入含水聚氨酯弹性体分散液中的炭黑或其它导电性填料。

Sanduja 等人的美国专利 Nos.5, 439, 969 和 5, 500, 253 公开了一种可交联的水基涂料组合物, 该组合物包含可交联的聚合物、可接枝聚合到纤维素分子上的单和/或多烯属不饱和单体、水溶性过氧基自由基聚合催化剂、能够在纤维素分子中产生自由基结合点的阳离子源和任选地可交联聚合物用交联剂。该水基组合物可包括聚氨酯分散体。

Hudak 的美国专利 Nos.3, 759, 873 和 3, 882, 189 公开了含有氨基甲酸酯键的聚酯树脂, 包括(1)由至少一种多羧酸和至少一种多元醇制得的聚酯与(2)有机多异氰酸酯的反应产物; 或者(1)由至少一种 α, β -烯属不饱和多羧酸和至

少一种多元醇制得的聚酯与(2)有机多异氰酸酯的反应产物。

Hart 的美国专利 No.5, 352, 733 公开了一种含有高达 65%固体的水基无溶剂型双组分聚氨酯-聚脲分散体。第一组分是聚酯多元醇相和含水胺相混合物。聚酯多元醇是改性聚酯多元醇、低粘度聚醚或聚酯多元醇、扩链型低分子
5 量多元醇、中和性胺和去污剂的混合物。它完全是羟基官能化的, 其羧酸值为 10 至 50, 羟值为 180 至 300, 当量重量为 165 至 365。第二组分是 100%固体的脂族异氰酸酯。NCO 与聚酯多元醇/胺组分的官能团之比为 1:1.3 至 1:1.7。

然而, 以上所述的组合物和所得涂料虽然在一种特性或两种特性方面具有良好的性能, 但是却不能提供众多特性方面的良好综合性能。

10 理想的是提供羧酸酯官能度水平提高的聚氨酯分散体, 当用适当的交联剂进行交联时, 它可提供具有膜硬度、挠性、良好耐水耐磨性以及优异耐溶剂性的涂层。

发明内容

本发明提供了一种聚氨酯水分散体, 它包括含有酸官能团的异氰酸酯官能
15 预聚物, 通过使含有羧酸官能度的多元醇与多异氰酸酯反应而制得该预聚物, 其中多元醇的分子量(Mn)为 100 至 10000, 酸值为 25 至 500 mg KOH/g 并且羟值为 25 至 500 mg KOH/g。

本发明还涉及包括作为第一组分(i)的上述聚氨酯分散体和含有聚氨酯用交联剂的第二组分(ii)在内的双组分涂料组合物, 该聚氨酯用交联剂不含游离异氰
20 酸酯基团。

本发明进一步涉及一种涂布基材的方法, 即(a)将如上所述的组分(i)和(ii)混合以形成混合物和(b)将混合物施加到基材表面。本发明还涉及一种用该方法涂布的基材。

具体实施方式

25 除了操作实施例或者另有指示之外, 说明书和权利要求书中所用的指代成分数量、反应条件等的所有数据或表述在所有情形下均应理解为通过术语“大约”来修饰。

此处所用的术语“烷基”是指通式 C_sH_{2s+1} 所示的脂族烃链的单价基团, 其中 s 是碳原子数或为此定义的范围。此处所用的术语“羟烷基”是指其中一
30 个或多个氢已经被羟基取代的烷基基团。

此处所用的术语“亚烷基”是指碳链长度从 C_1 (无环的情况)或 C_4 (环状的情形)至 C_{25} 、通常是 C_2 至 C_{12} 的无环或环状二价烃，它可以是取代的或未取代的并且可包括取代基。作为非限定性实例，亚烷基基团可以是具有 1 至 12 个碳原子的低级烷基。作为非限定性的说明，“亚丙基”是用来指包括正亚丙基和异亚丙基；类似地，“亚丁基”是用来指包括正亚丁基、异亚丁基和叔亚丁基基团。

若无限制，此处所用术语“(甲基)丙烯酸”和“(甲基)丙烯酸酯”是用来指包括丙烯酸和甲基丙烯酸的相应衍生物。

此处所用的术语“固化”(或“硬化”)是用来指包括粘合剂、密封剂或涂料组合物组分的交联也包括由于水以及如果存在其它溶剂和稀释剂的蒸发而导致的成膜，在所形成的膜中伴随着物理和化学性能的提高例如粘结强度和剥离强度。

此处所用术语“多元醇”是用来指包含两个或多个羟基的材料。多元醇的非限定性实例包括，二醇、三醇、聚醚多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇和它们的混合物。

此处所用的术语“多元胺”常常是指包含两个或多个胺(伯胺和/或仲胺)官能团的材料。多元胺的非限定性实例包括，二胺例如乙二胺、丙二胺、异佛尔酮二胺和 1,6-二氨基己烷，三胺例如二亚乙基三胺，高级胺例如三亚乙基四胺、四亚乙基五胺和五亚乙基六胺，以及聚醚胺，例如从得克萨斯州 Houston 的 Huntsman Corporation 购买的 JEFFAMINE®D 系列和 JEFFAMINE®T 系列产品。

本发明提供了一种聚氨酯水分散体，它包括含有酸官能团的异氰酸酯官能预聚物，通过使包含羧酸官能度的多元醇与多异氰酸酯反应而制得该预聚物。

适宜的多元醇可用于制造本发明的聚氨酯分散体。适宜的多元醇包括但不限于聚酯多元醇、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、多羟基聚酯酰胺、多羟基聚硫醚和它们的混合物。

在本发明的具体实施方案中，多元醇包括具有至少五个碳原子的 2,2-双-(羟甲基)-链烷羧酸。在本发明特别具体的实施方案中，2,2-双-(羟甲基)-链烷羧酸是 2,2-双-(羟甲基)-丙酸、二羟甲基丙酸、2,2-双-(羟甲基)-丁酸和/或二羟甲基丁酸。

适宜的聚酯多元醇的非限定性实例包括多羟基醇(有时可以将三元醇加入

二元醇)与多元羧酸(有时是二价羧酸)的反应产物。可以用相应的羧酸酐或低级醇的多元羧酸酯或其混合物来代替这些多元羧酸而用于制备聚酯。多元羧酸可以是脂族、环脂族、芳族和/或杂环的并且它们可以是取代的例如被卤原子取代和/或不饱和的。适宜的多元羧酸的非限定性实例包括琥珀酸;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,桥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;二聚脂肪酸和三聚脂肪酸例如油酸,它可以与单体脂肪酸混合;对苯二甲酸二甲酯和对苯二甲酸二乙二醇酯。适宜的多羟基醇的非限定性实例包括,例如乙二醇;丙二醇(1,2)和丙二醇(1,3);丁二醇(1,4)和丁二醇(1,3);己二醇(1,6);辛二醇(1,8);新戊二醇;环己烷二甲醇(1,4-二-羟甲基-环己烷);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;二丙二醇;聚丙二醇;二丁二醇和聚丁二醇,丙三醇和三羟甲基丙烷。

在本发明的具体实施方案中,聚酯多元醇包括含有这样的—个或多个重复单元的聚酯多元醇,该重复单元由具有至少五个碳原子的2,2-双-(羟甲基)-链烷羧酸形成。在本发明特别具体的实施方案中,2,2-双-(羟甲基)-链烷羧酸是2,2-双-(羟甲基)-丙酸、二羟甲基丙酸、2,2-双-(羟甲基)-丁酸和/或二羟甲基丁酸。

此处所用的术语“多羟基聚丙烯酸酯”、“(甲基)丙烯酸”和“(甲基)丙烯酸酯”是用来指包括丙烯酸的和甲基丙烯酸的衍生物,例如相应的烷基酯和羟烷基酯常常称为丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸酯,术语(甲基)丙烯酸酯的含义囊括了这些内容。

适宜的(甲基)丙烯酸多元醇包括通过使适宜的羟基官能(甲基)丙烯酸酯采用已知聚合技术进行聚合而制备的那些多元醇。适宜的羟基官能(甲基)丙烯酸酯包括但不限于,(甲基)丙烯酸羟乙酯和(甲基)丙烯酸羟丙酯。另外,其他可聚合的羟基官能单体可以与羟基官能(甲基)丙烯酸酯进行共聚合。这些可聚合的羟基官能单体的非限定性实例包括烯丙醇和甘油烯丙醚。

可聚合的烷基和羟烷基酯以及乙烯基单体可以共聚合而获得各种各样可用作本发明(甲基)丙烯酸多元醇的羟基官能聚(甲基)丙烯酸树脂。适宜使用的(甲基)丙烯酸烷基酯包括但不限于,(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯和(甲基)丙烯酸十二烷基酯以及上述的羟基官能的(甲基)丙烯酸酯。

另外，其他乙烯基共聚单体可用于制备羟基官能聚(甲基)丙烯酸树脂。这些乙烯基类共聚单体包括但不限于，苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、肉桂酯、马来酸二乙酯、醋酸乙烯酯、丙酸烯丙酯等。

本发明可用的适宜聚醚多元醇的非限定性实例包括，例如 EP-A 283148 和
5 美国专利 Nos.3, 278, 457、3, 427, 256、3, 829, 505、4, 472, 560、3, 278, 458、3, 427, 334、3, 941, 849、4, 721, 818、3, 278, 459、3, 427, 335 以及 4, 355, 188 中所述的那些聚醚多元醇。

适宜的多羟基聚碳酸酯包括本身已知的那些，例如由诸如丙二醇-(1,3)、
10 丁二醇-(1,4)和/或己二醇-(1,6)、二甘醇、三甘醇或四甘醇之类的二醇与光气、诸如碳酸二苯酯之类碳酸二芳基酯或与诸如乙二醇碳酸酯或丙二醇碳酸酯之类环状碳酸酯的反应而得到的产物。同样适宜的是由上述聚酯或聚内酯与光气、碳酸二芳基酯或环状碳酸酯而获得的聚酯碳酸酯。

还有，本发明可用的多羟基聚醚、多羟基聚缩醛、多羟基聚丙烯酸酯、多
15 羟基聚酯酰胺、多羟基聚酰胺和多羟基聚硫醚的适宜实例公开于 Markusch 等人的美国专利 No.4, 701, 480。

用于制造聚氨酯分散体的多元醇具有至少 100 的分子量(Mn)，在某些情形
下至少是 200，在其他情形下至少是 300，在某些情况下至少是 400 而在其他
情况下至少是 500。同样，多元醇的 Mn 可以高达 10000，在某些情形下高达
20 8000，在其他情形下高达 7000，在某些情况下高达 6000 而在其他情况下高达 5000。多元醇的 Mn 可以是以上所述任何数值之间的任意数值或范围。

若无其他指示，此处所称的分子量是数均分子量。分子量可借助于凝胶渗
透色谱法(GPC)采用适当的标准物、通常是聚苯乙烯来测定，也可通过聚合物
官能团的滴定来测定。

至少一部分用于制造聚氨酯分散体的多元醇具有至少 25 mg KOH/g 的酸
25 值，有时候至少是 50，其他时候至少是 60，某些情况下至少是 75 而其他情况
下至少是 100 或 101 mg KOH/g。当酸值太低时，分散体中的聚氨酯颗粒可能
无法稳定地分散足够长的一段时间。同样，多元醇的酸值可以高达 500，有时
候高达 400，其他时候高达 300，某些情况下高达 250 而其他情况下高达 200 mg
KOH/g。当酸值太高时，所得聚氨酯可能会变得显示出过度的亲水性从而无法
30 提供理想的性能。多元醇的酸值可以是上述任何数值之间的任意数值或范围。

用于制造聚氨酯分散体的多元醇具有至少 25 mg KOH/g 的羟值, 有时候至少是 50, 其他时候至少是 75, 在某些情况下至少是 100mg KOH/g。同样, 多元醇的羟值可高达 500, 有时候高达 400, 其他时候高达 300, 而在某些情况下高达 200mg KOH/g。多元醇的羟值可以是上述任何数值之间的任意数值或范围。

酸值和羟值采用本领域容易获知的方法来测定。

任何适宜的多异氰酸酯都可用于制造该聚氨酯水分散体。适宜的多异氰酸酯包括但不限于含有 2 至 5 个异氰酸酯基团的脂族、环脂族、芳脂族和/或芳族多异氰酸酯。

在本发明的具体实施方案中, 多异氰酸酯包括一种或多种选自以下的多异氰酸酯: 1,4-二异氰酸根合丁烷、1,5-二异氰酸根合戊烷、1,6-二异氰酸根合己烷、2-甲基-1,5-二异氰酸根合戊烷、1,5-二异氰酸根合-2,2-二甲基戊烷、2,2,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷、2,4,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷、1,10-二异氰酸根合癸烷、1,3-二异氰酸根合环己烷、1,4-二异氰酸根合环己烷、1,3-二(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4-二(异氰酸根合甲基)环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷、三异氰酸根合壬烷、 ω, ω' -二异氰酸根合-1,3-二甲基环己烷、1-异氰酸根合-1-甲基-3-异氰酸根合甲基环己烷、1-异氰酸根合-1-甲基-4-异氰酸根合甲基环己烷、二(异氰酸根合甲基)降冰片烷、1,5-萘二异氰酸酯、1,3-二(2-异氰酸根合-2-丙基)苯、1,4-二(2-异氰酸根合-2-丙基)苯、2,4-二异氰酸根合甲苯、2,6-二异氰酸根合甲苯、2,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、1,5-二异氰酸根合萘、1,3-二(异氰酸根合甲基)苯和它们的混合物。

在本发明另一具体实施方案中, 多异氰酸酯包括一种或多种含有缩二脲、尿烷、脲二酮、脲基甲酸酯、异氰脲酸酯和/或亚氨基噁二嗪二酮基团的多异氰酸酯加合物。

含缩二脲基团的多异氰酸酯的非限定性实例包括按照美国专利 Nos.3, 124, 605; 3, 358, 010; 3, 644, 490; 3, 862, 973; 3, 906, 126; 3, 903, 127; 4, 051, 165; 4, 147, 714 或 4220749 所公开的方法通过采用共反应物例如水、叔醇、一元伯胺和一元仲胺以及二元伯胺和/或二元仲胺而制备的那些多异氰酸酯: 这些文献的相关部分在此引入作为参考。这些多异氰酸酯可具有

18-22wt%的NCO含量并且平均NCO官能度为3-3.5。

含尿烷基团的多异氰酸酯的非限定性实例包括按照美国专利 No.3, 183, 112 所公开的方法通过使过量多异氰酸酯(有时是二异氰酸酯)与低分子量二醇和分子量低于 400 的多元醇(例如三羟甲基丙烷、丙三醇、1,2-二羟基丙烷和
5 和其混合物)反应而制备的那些多异氰酸酯, 该文献的相关部分在此引入作为参考。含尿烷基团的多异氰酸酯可具有 12-20wt%的 NCO 含量并且(平均)NCO 官能度为 2.5-3。

脲二酮二异氰酸酯的非限定性实例包括通过使二异氰酸酯的一部分异氰酸酯基团在适宜催化剂例如三烷基磷催化剂的存在下进行低聚而制备的那些物
10 质, 并且它可以与其他脂族和/或环脂族多异氰酸酯、特别是以上所述含异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯混合使用。

含脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯的非限定性实例包括按照美国专利 Nos.3, 769, 318、4, 160, 080 和 4, 177, 342 所公开的方法而制得的那些物质, 这些文献的相关部分在此引入作为参考。含脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯
15 可具有 12-21wt%的 NCO 含量并且(平均)NCO 官能度为 2-4.5。

含异氰脲酸酯和脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯的非限定性实例包括按照美国专利 Nos.5, 124, 427、5, 208, 334 和 5, 235, 018 所述的方法制备的那些物质, 这些文献的相关内容在此引入作为参考。这些多异氰酸酯包含如下量的这些基团, 也即单异氰脲酸酯基团与单-脲基甲酸酯基团之比约为 10:1 至
20 1:10, 有时候约为 5:1 至 1:7。

含亚氨基噁二嗪二酮和任选地异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯的非限定性实例包括可按照美国专利 No.5, 914, 383 所述在特殊含氟催化剂的存在下而制得的那些物质, 该文献的相关内容在此引入作为参考。这些多异氰酸酯通常具有3-3.5的平均NCO官能度, 并且其NCO含量为5-30%, 在某些情形下为10-25%
25 而在其他情形下为 15-25wt%。

聚氨酯分散体可具有任意适宜的固含量。因而, 基于分散体的重量计, 该分散体的固含量至少是 5%, 有时候至少是 10%, 其他时候至少是 15%, 在某些情况下至少是 20%而在其他情况下至少是 25%。当固含量太低时, 会导致涂料性能差。同样, 基于分散体的重量计, 该分散体的固含量可高达 70%, 有时
30 候高达 60%, 其他时候高达 50%, 在某些情况下高达 40%。当固含量太高时,

分散体的粘度可能会过高。实际固含量也可以通过分散的聚氨酯的组成以及分散的颗粒粒度来规定。分散体的固含量可以是上述任何数值之间的任意数值或范围。

基于所用多元醇和多异氰酸酯的特性，本发明聚氨酯分散体的聚氨酯将具有可测量的酸值。聚氨酯的酸值可以至少是 27，有时候至少是 30，其他时候至少是 50 并且在某些情况下至少是 65 mg KOH/g。当酸值太低时，分散的颗粒可能无法稳定地分散足够长的一段时间。同样，聚氨酯的酸值可以高达 240，有时候是 200，其他时候至少是 200，在某些情况下高达 150 而在其他情况下高达 100 mg KOH/g。当酸值太高时，聚氨酯可能显示过度的亲水性。聚氨酯分散体中聚氨酯的酸值可以是上述任何数值之间的任意数值或范围。

在本发明的具体实施方案中，聚氨酯的酸基团可以采用适宜的中和剂来进行中和。适宜的中和剂包括但不限于，胺类和/或碱金属氢氧化物。在本发明特别具体的实施方案中，胺中和剂可以是选自以下的叔胺：N-甲基吗啉、三甲基胺、三乙基胺、三乙醇胺、吡啶、甲基吡啶、苄基二甲基胺、N,N-桥亚乙基哌嗪、N-甲基哌啶、五甲基二亚乙基三胺、N,N-二甲基氨基环己烷、N,N'-二甲基哌嗪、N,N-二甲基苄基胺和它们的混合物。

在本发明的具体实施方案中，在多元醇和多异氰酸酯反应形成预聚物之后，使至少一种羟基官能或胺官能扩链剂与预聚物进行反应。

在本发明特别具体的实施方案中，羟基官能扩链剂是多元醇。

在本发明另一特别具体的实施方案中，胺官能扩链剂是多元胺。

在本发明的一个具体实施方案中，聚氨酯分散体包括含有如上所述聚氨酯的分散颗粒。聚氨酯分散体中颗粒的平均粒径(重均)至少是 0.001，有时候至少是 0.01，而其他时候至少是 0.1 微米。当粒径太小时，分散体的粘度可能会过高。同样，平均粒径可高达 50，有时候高达 40，其他时候高达 30，在某些情况下高达 20，在其他情况下高达 10，并且某些时候可达 3 微米。当分散体的粒径太大时，颗粒会从分散体中沉降下来和/或所得涂层将是不均匀的。粒径可以是以上所述任何数值之间的任意数值或范围。采用光散射法来测量粒径，作为一个非限定性例子，可使用从 HORIBA Laboratory Products, Irvine, CA 商购的 HORIBA® LA-910 或 LB-500 型粒度分析器。

本发明还提供了一种涂料组合物，它包括上述聚氨酯分散体和不含游离异

氰酸酯基团的聚氨酯用交联剂。在本发明的一个具体实施方案中，涂料组合物具有两种组分，其中分散体作为第一组分(i)而存在，第二组分(ii)包括不含游离异氰酸酯基团的聚氨酯用交联剂。

任何适宜的不含游离异氰酸酯基团的聚氨酯用交联剂都可用于本发明。适宜的交联剂包括但不限于尿素树脂、三聚氰胺树脂、尿素/三聚氰胺树脂、聚环氧氧化物、聚氮丙啶、聚碳化二亚胺和它们的混合物。

在本发明特别具体的实施方案中，交联剂包括聚氮丙啶。适宜的聚氮丙啶包括但不限于美国专利申请公开说明书 Nos.2004/0087763、2004/0087762 和 2003/0208033 中所公开的那些物质，这些文献的相关部分在此引入作为参考。

在本发明的一个具体实施方案中，涂料组合物和/或组分(i)和组分(ii)中之一或二者可进一步包含一种或多种选自以下的添加剂：溶剂、流平剂、湿润剂、流动调节剂、防结皮剂、消泡剂、填料、粘度调节剂、增塑剂、颜料、催化剂、染料、UV 吸收剂、光稳定剂以及热稳定剂和抗氧化降解的稳定剂。

本发明可用的适宜溶剂的非限定性实例包括 N-甲基吡咯烷酮，C₁-C₈ 线型、支化或环状醇，非限定性例子是正丁醇、二甲基(二乙基)乙二醇、二甲基(二乙基)二甘醇、四氢呋喃、二甲基二丙二醇、二乙基二丙二醇、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、二甲基丙二醇、二乙基丙二醇、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚醋酸酯、丙二醇单乙醚醋酸酯、醋酸乙酯、醋酸正丙酯、醋酸异丙酯、醋酸正丁酯、醋酸正己酯、醋酸正庚酯、醋酸 2-乙基己酯、醋酸甲氧基丙酯、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲苯、二甲苯、石油溶剂、N-甲基-2-吡咯烷酮和它们的混合物。出于环境相容性的原因，如果有的话，溶剂通常仅以可能的最小量来使用。溶剂的量一般不超过 40wt%。在本发明的具体实施方案中，溶剂的量至少是 0.1wt%，有时至少是 0.5wt%，而其它时候至少是 1wt%，并且在某些情况下至少是 2wt%。有时候，当溶剂太少时，涂料组合物的粘度太高。同样，基于聚氨酯树脂和溶剂的总量计，溶剂的量可达 40wt%，有时可达 35wt%而其他时候可达 30wt%，在某些场合中可达 25wt%，在其他场合中可达 20wt%，在某些情形下可达 15wt%而在其他情形下可达 10wt%。对涂料组合物的粘度和 VOC 的要求常常规定了溶剂使用量的上限。溶剂的量可以是上述任意数值或在上述任何数值之间变化。

本发明可用的增塑剂的非限定性实例包括邻苯二甲酸二辛酯(DOP)，邻苯

二甲酸二丁酯(DBP); 邻苯二甲酸二异癸基酯(DIDP); 己二酸二辛酯, 丙二酸异癸基酯; 二苯甲酸二乙二醇酯, 季戊四醇酯; 油酸丁酯, 乙酰蓖麻醇酸甲酯; 磷酸三甲苯酯和磷酸三辛酯; 聚丙二醇己二酸酯和聚丁二醇己二酸酯; 等。这些增塑剂可以单独使用或者两种或多种结合使用。

- 5 本发明可用于固化的催化剂的非限定性实例包括, 钛酸酯, 例如钛酸四丁酯和钛酸四丙酯; 有机锡化合物, 例如二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡、二醋酸二丁锡、辛酸锡和环烷酸锡; 辛酸铅; 胺基化合物和这些化合物的盐以及羧酸盐, 例如丁胺、辛胺、二丁胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、油烯基胺、辛胺、环己胺、苯甲胺、二乙基氨基丙
- 10 胺、二甲苯二胺、三亚乙基二胺、胍、二苯基胍、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、吗啉、N-甲基吗啉和 1,3-二氮杂二环(5,4,6)十一碳烯-7(DBU); 通过过量多元胺与多元酸之间的反应而制备的低分子量聚酰胺树脂; 过量多元胺与环氧化合物之间的反应得到的产物; 以及已知的硅醇缩合催化剂, 例如含有氨基的硅烷偶联剂(例如 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷和 N-(β -氨基乙基)氨基丙基甲基二甲
- 15 氧基硅烷)。这些化合物或者单独使用或者结合使用。在本发明的具体实施方案中, 催化剂包括 N,N-二甲基苄基胺、N-甲基吗啉、辛酸锌、辛酸锡(II)、单丁基锡二羟基氯化物和/或二月桂酸二丁基锡。

本发明可用的流平剂的非限定性实例包括纤维素, 例如硝基纤维素和醋酸丁酸纤维素。

- 20 本发明可用的湿润剂的非限定性实例包括二醇、硅烷、阴离子型表面活性剂和现有技术已知的任何其他湿润剂。本发明可用的湿润剂和分散剂的非限定性实例包括从 Byk Chemie, Wallingford, CT 购得的商标名为 DISPERBYK®的那些产品。

- 25 本发明可用的流动调节剂的非限定性实例包括聚丙烯酸酯、非离子型氟化烷基酯表面活性剂、非离子型烷基芳基聚醚醇、硅氧烷等, 以及从 Estron Chemical Inc., Parsippany, NJ 购得的商标名为 RESIFLOW®的那些产品, 由 DSM, Inc. 出售的商标名为 Benzoin®的那些产品; 从 Monsanto 购得的商标名为 MODAFLOW®的那些产品以及从 Air Products, Bethlehem, PA 购得的商标名为 SURFYNOL®的那些产品。

- 30 本发明可用的消泡剂的非限定性实例包括从 Cognis Corp. USA, Ambler, PA

以 FOAMSTAR®(特别是 I 305 和 A10)购得的那些产品, 从 Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA 以 FOAMEX®而购得的那些产品, 从 BYK-Chemie USA, Wallingford, CT 购得的商标名为 BYK®的那些产品, 以及从 BASF Corp., Mount Olive, NJ 以商标名 FoamBrake®而购得的那些产品。

5 填料的非限定性实例包括煅造二氧化硅、沉淀二氧化硅、硅酸酐、硅酸水合物、滑石、石灰石粉末、高岭土、硅藻土、耐火粘土、粘土、膨润土、有机膨润土、氧化锌、活性锌白以及纤维状填料例如玻璃纤维或长丝。填料可具有任何适宜的粒径, 在本发明的具体实施方案中, 填料粒径可以是 5 纳米至 10 微米, 有时候是 10 纳米至 5 微米, 而其他时候可以是 25 纳米至 1 微米。

10 本发明可用的粘度调节剂的非限定性实例包括碱溶性、酸溶性和疏水改性的碱溶性或酸溶性乳液聚合物, 从 Rohm and Haas Company 以 ACRY SOL®而购得的那些产品, 纤维素, 改性纤维素, 天然树胶例如黄原胶等。作为粘度调节剂, 包括在内的是以低粘度提供高颜料负荷量的聚合物和分散助剂, 例如 BYK® 410, BYK-Chemie GmbH, Wesel, Germany。

15 本发明可用的颜料的非限定性实例包括炭黑、二氧化钛、碳酸钙、氧化铁、氢氧化铝、云母、偏硅酸钙、二氧化硅和碳酸镁。

本发明可用的染料的非限定性实例包括媒介染料, 也即由植物、昆虫和藻类制得的染料, 以及直接染料, 非限定性例子是基于联苯胺或联苯胺衍生物的那些染料。

20 本发明可用的紫外光吸收剂的非限定性实例包括苯并三唑系紫外线吸收剂、水杨酸盐系紫外线吸收剂、二苯甲酮系紫外线吸收剂、受阻胺系光稳定剂和镍系光稳定剂。在本发明特别具体的实施方案中, 可使用受阻胺系光稳定剂, 例如从 Ciba Specialty Chemicals, Basel, Switzerland 以商标名 TINUVIN®而购买的那些产品。

25 本发明可用的热稳定剂的非限定性实例包括 HCl 清除剂, 非限定性例子是环氧化大豆油, β -硫代二丙酸的酯, 非限定性例子是月桂基、硬脂基、肉豆蔻基或十三烷基酯, 巯基苯并咪唑, 2-巯基苯并咪唑的锌盐, 二丁基二硫代氨基甲酸锌, 双十八烷基二硫化物, 季戊四醇四(β -十二烷基巯基)丙酸酯和磷酸铅。

30 本发明可用的抗氧剂的非限定性实例包括 2,6-二叔丁基苯酚、2,4-二叔丁

基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,5-二叔丁基对苯二酚、正十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、季戊四醇基-四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、N,N'-二苯基-对亚苯基二胺、6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉和从 Ciba Specialty Chemicals, Basel, Switzerland 购买的商标名为 IRGANOX® 的抗氧化剂。

本发明还提供了一种涂布基材的方法，该方法包括：

- (a) 将如上所述的组分(i)和(ii)混合以形成混合物；和
- (b) 将混合物施加到基材表面上。

10 在本发明的具体实施方案中，基材可以是纸张、木材、金属、乙烯基涂层织物、商用机器外壳和其他塑料部件。

该混合物可借助于现有技术已知的常规方法来进行涂布，其包括喷涂、浇注、流涂、刷涂、喷射 (squirting) 或辊涂。

15 在施加到基材上时，可以使该组合物聚结，于是在基材上形成基本上连续的薄膜，然后进行固化。可以通过采用加热或空气干燥的方式将液体从膜中驱散而在基材的表面上形成薄膜。

20 所涂布的涂层可在室温下固化，或可以将它加热至 100°C 至 200°C 的温度，在某些情形下将其加热至 120°C 至 160°C，从而固化所施加的表面膜。固化时间可以是 1 至 120 分钟，有时候是 10 至 60 分钟，其他时候是 15 至 45 分钟，这取决于组合物和温度。

以下实施例更具体地描述了本发明，这些实施例仅仅是用来解释的，因为其中大量的改变和变化对于本领域熟练技术人员而言是显而易见的。若无其他指示，所有的份和百分数都是按重量计算。

实施例

25 以下所用起始材料将如下所示。

多元醇 2	TERATHANE® 2000 聚醚, 购自 E.I. DuPont De Nemours, Wilmington, DE
多元醇 3	DESMOPHEN® 225B 聚酯, 购自 Bayer Polymers LLC, Pittsburgh, PA
多元醇 4	DESMOPHEN® 170HN 聚酯, 购自 Bayer Polymers LLC, Pittsburgh, PA
多元醇 5	DESMOPHEN® D-2020E 聚碳酸酯二醇, 购自 Bayer Polymers LLC, Pittsburgh, PA
BDO	1,4-丁二醇
NPG	新戊二醇
Des W	DESMODUR® W, 从 Bayer Polymers LLC, Pittsburgh, PA 购得的二异氰酸酯
Des I	DESMODUR® I, 从 Bayer Polymers LLC, Pittsburgh, PA 购得的二异氰酸酯
Des H	DESMODUR® H, 从 Bayer Polymers LLC, Pittsburgh, PA 购得的二异氰酸酯
LB 25	聚醚 LB 25, 购自 Bayer Polymers LLC, Pittsburgh, PA
T-12	二月桂酸二丁基锡
TEA	三乙基胺
NMP	N-甲基吡咯烷酮
EDA	乙二胺
DETA	二亚乙基三胺

实施例 1

该实施例阐述了用于制备本发明聚氨酯分散体的酸官能聚酯(AFP1)的合成。向装备有热电偶控制的加热套、冷凝器和搅拌桨叶的经氮气冲扫过的 2 升烧瓶内加入 2270g 己二醇、1333g NPG 和 5266g 己二酸。搅拌的同时, 当温度

5 达到 140°C 时加入 1131g 二羟甲基丙酸(DMPA), 使组分在 150°C 下混合 16 小时。将温度升高到 180°C, 运用真空直到酸值为 57-59 mg KOH/g。产物是 100% 纯物质, 在 60°C 下其粘度为 4370cps, 该粘度采用 BROOKFIELD® 粘度计、LVF、第 3 号转子以 60rpm 在 60°C 下测得(Brookfield Engineering Laboratories, Inc., Stoughton, MA), 其羟值为 55.5 mg KOH/g, 其酸值为 58 mg KOH/g。

实施例2

该实施例阐述了用于制备本发明聚氨酯分散体的酸官能聚酯(AFP2)的合成。如实施例1所述来制备 AFP2, 除去调整 DMPA 以使酸值为 27 mg KOH/g。产物为 100%纯物质, 在 60°C下其粘度为 4400cps (如上测量), 羟值为 58 mg

5 KOH/g。

实施例3-9

这些实施例阐述了用于制备本发明聚氨酯分散体的预聚物的合成。采用如下表所示的成分, 在装备有热电偶控制的加热套、冷凝器和搅拌桨叶的经氮气冲扫过的 1 升烧瓶内混入 NMP(NMP1)、NPG(如所示)、AFP1、LB25 和 T-12

10 并加热至 65-70°C, 直至所有固体均已溶解。接下来加入异氰酸酯, 并使该混合物放热温升而加热至 90-95°C长达 1.75 小时或者直到测得的 NCO 含量保持恒定或低于理论值。然后将反应混合物冷却至 70°C, 加入在 NMP(NMP2)中的 TEA 以中和羧基并混合 15 分钟。当使用二萘嵌苯染料时, 将它与预聚物混合 15 分钟。除非另有说明, 否则所有表列值以克表达。

成分	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9
NMP1	87.7	47.2	162.3	165.1	164.7	166	89.7
BDO	0	0	0	0	3	1.4	0
NPG	20.9	2.9	22.6	0	0	0	32.7
AFP1	246.3	133.7	251	250.5	502.2	503.4	214.1
多元醇2	0	0	205.5	0	0	0	0
多元醇3	0	0	0	263.7	0	0	0
多元醇4	0	0	0	0	24.3	0	0
多元醇5	0	0	0	0	0	31	0
DMPA	0	6.8	0	0	0	0	5.5
LB 25	1.9	0.2	14.7	14.6	14.7	14.8	8.7
T-12	0.4	0	0.2	0.7	0.7	0.7	0.4
Des I	0	50.3	90.4	0	146.4	106.1	0
Des W	144.7	0	107.4	161.4	0	0	179.6
DES H	0	0	0	0	0	34.5	0
二萘嵌苯染料	0	0	0.041	0.041	0.041	0.042	0
TEA	11.8	6.4	24.4	24.3	24.5	24.6	17.5
NMP	0	0	7.1	4.2	4.5	3.3	15.7
理论NCO值(%)	3.81	3.57	3.67	3.67	3.66	3.66	3.60
实际NCO值(%)	3.57	3.19	3.67	3.69	3.5	3.42	3.17
NMP _{pph} 树脂固体	25	24	23	23	23	23	24

实施例 10-16

在分散烧瓶内将预聚物分散在水和 LB 25 的混合物中并搅拌 5 分钟。然后加入 EDA 和水并混合。接下来，在混合的同时将任何另外的扩链剂以水滴的方法加入。任选地加入 TEA，该混合物在室温下混合 1 小时，并通过 50 微米过滤器进行过滤。用量列于下表，若无其他指示，所有表列值均以克表达。

成分	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16
预聚物 实施例号	3	4	5	6	7	8	9
预聚物 (用量)	475	216.7	805.2	804.3	804.5	813.7	470
水	567.8	266.2	1290.5	1288	1288	1287	671.9
LB 25	3.9	1.9	13.3	13.3	13.4	13.2	7.3
EDA	10.9	4.5	18.2	14.7	14.7	18.5	10.2
DETA	0	0	0	4.2	4.2	0	0
水	43.6	10.7	72.7	75.7	75.5	73.9	40.7

聚氨酯分散体具有如下表所示的性能。

实施例号	酸值 ¹	固含量 ²	粘度 ³	pH	平均粒径 ⁴
10	30.1	35.4	235	6.7	0.071
11	37	33	145	7.5	16.3
12	18.7	30	50	8.53	1.62
13	18.7	30.1	45	8.34	0.073
14	37.4	30	65	7.8	3.96
15	37.3	30.2	95	7.6	44.9
16	30	31.57	485	7.7	0.143

1 mg KOH/g—理论值

2 wt%，采用 Mettler Toledo HR 73 湿度分析器在 140℃ 下以 20 分钟时间测得

10 3 cps，采用 BROOKFIELD® 粘度计、RVT(二醇)、第 3 号转子以 100rpm 在 25℃ 下测得

4 微米, 采用 HORIBA® LA-910 粒度分析器测得

按照如下所述由聚氨酯分散体 (PUD) 制造薄膜。采用机械搅拌器将 50g PUD 任选地与聚氮丙啶 (XAMA 7, Bayer Polymers LLC, Pittsburgh, PA) 混合。聚氮丙啶的用量是聚氨酯的酸当量重量乘聚氮丙啶的当量重量的 0.7 倍。

5 用 10 ml 敷料棒将聚氨酯分散体涂布在已经用甲基乙基酮清洁过的玻璃板上。使该板空气干燥 20 分钟, 并在 140 °F(60°C)下烘烤 10 分钟, 然后进一步在 23°C下固化 12 小时并在 150°C下烘烤 10 分钟。从玻璃板上取下薄膜, 并在 25°C(77 °F)和 55%相对湿度的条件下调整 24 小时。

10 然后如下表所述来评价这些薄膜。按照如下方法来测量溶剂溶胀: 将薄膜切成一英寸见方, 然后使薄膜在装满溶剂的 Petri 皿中浸泡 24 小时, 采用方格纸测量尺寸的增大量, 20 方格=一平方英寸。如下计算线性溶胀系数

$$LF=1.0+(\text{超过 } 20 \text{ 的方格数})/20$$

将该 LF 转换为体积溶胀百分比。

实施例号	伸长率 (%) ⁵	100%模量 (psi) ⁶	拉伸强度 (psi) ⁷	光泽 60° ⁸	溶剂溶胀(增大的体积百分比) ⁹					
					水	IPA	MEK	二甲苯	TCE	PCE
5	383	666 (4.6MPa)	2386 (16.4MPa)	78	0	D ¹¹	D ¹¹	310	700	205
5 w/AZ ¹⁰	144	1718 (11.8MPa)	2885 (19.9MPa)	72	0	95	120	95	175	95
6	347	518 (3.6MPa)	1712 (11.8MPa)	83	0	175	350	95	350	73
6 w/AZ ¹⁰	166	1031 (7.1MPa)	1833 (12.6MPa)	75	0	73	120	95	95	95

15 ⁵ 按照 ASTM 412 采用 INSTRON® Model 4444(从 Instron Corp., Canton, MA 购买)并以 20 英寸/分钟的十字头速度来测量

⁶ 如上所述按照 ASTM 412 来测量

⁷ 如上所述按照 ASTM 412 来测量

⁸ 按照 ASTM D523 采用从 BYK-Gardner GmbH, Geretried, Germany 购得的 MICRO-TRI-GLOSS® 光泽计(4520 型)来测量

20 ⁹ 如上所述测量

¹⁰ 用聚氮丙啶(PFAZ[®] 322 和 XAMA[®]7, 从 Bayer Polymers LLC, Pittsburgh, PA 购得)交联的

¹¹ 溶解的

以上所述的结果表明, PUD 中聚合物的交联改善了所得膜的物理性能, 例如薄膜变得更坚固。同样改善了物理机械性能。例如, 伸长率减小, 100% 模量大幅度提高, 拉伸强度得以提高。另外, 耐化学性和耐溶剂性得到改善。

虽然前述部分出于解释说明的目的已经详细描述了本发明, 但是应当理解, 这些细节仅仅用于此目的, 在不背离权利要求所限定的本发明精神和范围的前提下本领域熟练技术人员在其中可作出各种改变。

10