

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910178207.7

[51] Int. Cl.

*C08G 18/32 (2006.01)*  
*C08G 18/61 (2006.01)*  
*C08G 18/48 (2006.01)*  
*C08G 18/42 (2006.01)*  
*C08G 18/44 (2006.01)*  
*C08G 18/69 (2006.01)*

[43] 公开日 2010年3月17日

[11] 公开号 CN 101671423A

[51] Int. Cl. (续)

*C08G 18/58 (2006.01)*  
*C08G 18/66 (2006.01)*  
*C08K 9/04 (2006.01)*  
*C08K 9/10 (2006.01)*  
*C08K 3/36 (2006.01)*  
*C08K 3/22 (2006.01)*  
*C09D 175/04 (2006.01)*  
*C09D 5/00 (2006.01)*  
*C09D 5/08 (2006.01)*  
*C09D 5/16 (2006.01)*  
*C09D 5/34 (2006.01)*  
*C09J 175/04 (2006.01)*  
*E01C 13/00 (2006.01)*  
*E04B 1/62 (2006.01)*

*E04B 1/66 (2006.01)*  
*E04B 1/68 (2006.01)*  
*E04F 13/02 (2006.01)*  
*C09K 3/10 (2006.01)*  
*D06M 15/576 (2006.01)*  
*D21H 19/00 (2006.01)*  
*C04B 41/83 (2006.01)*  
*C04B 41/63 (2006.01)*  
*C04B 41/48 (2006.01)*  
*C03C 17/32 (2006.01)*  
*C03C 17/30 (2006.01)*

[22] 申请日 2007.9.4

[21] 申请号 200910178207.7

分案原申请号 200780044368.6

权利要求书 34 页 说明书 70 页

[30] 优先权

[32] 2006.9.29 [33] DE [31] 102006046368.4

[71] 申请人 建筑研究和技术有限公司

地址 德国托斯伯格

[72] 发明人 A·迈尔 N·施泰德尔

C·胡贝尔 H·马克 J·胡贝尔

T·舒贝克 F·沃尔弗特施泰特

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 张雪珍

[54] 发明名称

官能化的聚氨酯树脂, 其制备方法及其用途

[57] 摘要

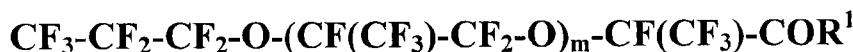
本发明涉及包含基料组分(I)、固化组分(II)和任选配制组分(III)的官能化聚氨酯树脂。基料组分(I)基本上包含具有所定义结构组分的氨基甲酸乙酯分散体, 其又由具体反应产物组成。发现这种聚氨酯树脂用于生产氟改性聚氨酯涂层以及通常在建筑或工业领域中用于例如基于水力安装组件的矿物和非矿物表面的永久防油、防水和防污涂层。

1. 一种包含如下组分的官能化聚氨酯树脂:

100.0-100.1 重量份具有如下合成组分的基料组分(I), 其包含氟改性的阴离子和/或非离子和/或阳离子稳定的低聚氨基甲酸乙酯或聚氨酯分散体或溶液, 聚合物结合的氟含量为 0.01-10 重量%, 分子质量为 10 000-1 000 000 道尔顿, 和 0-25 重量%游离氨基和/或 0-25 重量%游离羟基:

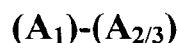
(i) 0.3-7.5 重量份氟改性(聚合)疏水化且疏油化组分(A), 其聚合物结合的氟含量为 0.5-90 重量%, 具有两个或更多个对异氰酸酯基团呈反应性的氨基和/或羟基和/或巯基, 或两个或更多个对羟基呈反应性的异氰酸根合基团, 且分子质量为 250-25 000 道尔顿, 其包含:

(1) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%单官能六氟氧化丙烯组分(A<sub>1</sub>)与 95-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 其中组分(A<sub>1</sub>)包含如下通式的单官能六氟氧化丙烯低聚物:



其中 m 为 1-20, R<sup>1</sup> = F、OH、OMe、OEt,

其中 HR<sup>1</sup> 的消去产生如下通式的加合物:

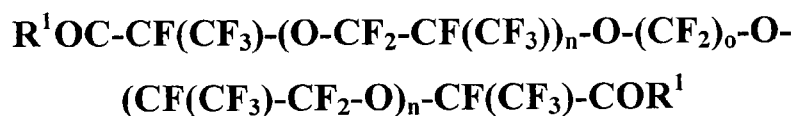


其中(A<sub>1</sub>)=组分(A<sub>1</sub>)的羰基

反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(2) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%二官能六氟氧化丙烯组分(A<sub>4</sub>)与 95-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 其中组分(A<sub>4</sub>)包含如下通式的二官能六氟氧化丙烯低聚物:



其中 n 为 1-10, o 为 2-6,

其中  $HR^1$  的消去产生如下通式的加合物:



其中  $(A_4)$ =组分  $(A_4)$  的羰基

反应优选以 1:2 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

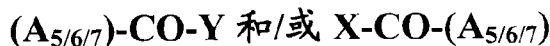
(3) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分  $(A_5)$  和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分  $(A_6)$  和/或氟改性大单体或远整组分  $(A_7)$ , 75-5 重量%如下通式的羰基组分  $(A_8)$ :



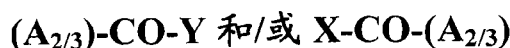
其中  $X, Y = F, Cl, Br, I, CCl_3, R^2, OR^2$ ,  $R^2$ =烷基、环烷基、芳基、具有 1-25 个 C 原子、0-10 个 N 原子和 0-10 个 O 原子的任何有机基团,

和 75-5 重量%氨基醇组分  $(A_2)$  和/或巯基醇组分  $(A_3)$ ,

其中第一阶段中  $HX$  和/或  $HY$  的消去产生如下通式的加合物:



和/或



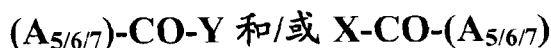
第二阶段中  $HX$  和/或  $HY$  的消去产生如下通式的加合物:



其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

或

5-95 重量%如下通式的预制备加合物:



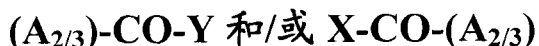
与 95-5 重量%氨基醇组分  $(A_2)$  和/或巯基醇组分  $(A_3)$  的反应产物, 其中  $HX$

和/或 HY 的消去产生如下通式的加合物:



其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,  
或

5-95 重量%如下通式的预制备加合物:



与 95-5 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)  
和/或氟改性大单体或远整组分(A<sub>7</sub>)的反应产物, 其中 HX 和/或 HY 的  
消去产生如下通式的加合物:



其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,  
和/或

(4) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(全)氟  
烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或氟改性大单  
体或远整组分(A<sub>7</sub>), 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>)  
与 75-5 重量%官能度为 3 或更大的多异氰酸酯组分(C<sub>2</sub>), 其中在三  
异氰酸酯的情况下, 反应优选以 2:1:1 或 1:2:1 的摩尔比以任何所需  
方式进行,

和/或

(5) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-75 重量%(全)氟  
烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或氟改性大单  
体或远整组分(A<sub>7</sub>), 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>),  
50-5 重量%单官能聚亚烷基二醇组分(A<sub>9</sub>)和/或单官能聚氧亚烷基胺  
组分(A<sub>10</sub>)与 50-5 重量%官能度为 3 或更大的多异氰酸酯组分(C<sub>1</sub>),  
其中在三异氰酸酯的情况下, 反应优选以 1:1:1:1 的摩尔比以任何所  
需方式进行,

其中组分(A<sub>9</sub>)和/或(A<sub>10</sub>)包括具有 25-99 重量%氧化乙烯和 0-74 重量

%如下通式具有 3-25 个 C 原子的其他氧化烯的单羟基官能聚乙二醇和/或聚(乙二醇-嵌段-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-共-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-无规-聚亚烷基二醇):



其中  $z'=5-150$ ,  $R^3$ =烷基、环烷基、芳基、具有 1-25 个 C 原子的任何有机基团,

和/或

具有 25-99 重量%氧化乙烯和 0-74 重量%如下通式具有 3-25 个 C 原子的其他氧化烯的单氨基官能聚乙二醇和/或聚(乙二醇-嵌段-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-共-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-无规-聚亚烷基二醇):



其中,  $A=CR^iR^{ii}-CR^{iii}R^{iv}-O$  或  $(CR^iR^{ii})_a-O$  或  $CO-(CR^iR^{ii})_b-O$ ,  $R^i$ ,  $R^{ii}$ ,  $R^{iii}$ ,  $R^{iv}$ 相互独立地为 H、烷基、环烷基、芳基、具有 1-25 个 C 原子的任何有机基团; a、b 为 3-5, 其中聚氧化烯结构单元  $A_z$  包含任何所需氧化烯的均聚物、共聚物或嵌段共聚物, 或包含聚氧亚烷基二醇或包含聚内酯

和/或

(6) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分( $A_5$ )和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分( $A_6$ )和/或氟改性大单体或远螯组分( $A_7$ ), 75-5 重量%氨基醇组分( $A_2$ )和/或巯基醇组分( $A_3$ ), 75-5 重量%包含氰尿酸氯或 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的三嗪组分( $A_{11}$ ), 其中反应优选以 2:1:1 或 1:2:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(7) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分( $A_5$ )和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分( $A_6$ )和/或氟改性大单体或远螯组分( $A_7$ ), 50-5 重量%氨基醇组分( $A_2$ )和/或巯基醇组分( $A_3$ ), 50-5 重量%单官能聚亚烷基二醇组分( $A_9$ )和/或单官能聚氧亚烷基胺

组分(A<sub>10</sub>)与 50-5 重量%包含氰尿酸氯或 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的三嗪组分(A<sub>11</sub>), 其中反应优选以 1:1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行, 和/或

(8) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或氟改性大单体或远螯组分(A<sub>7</sub>), 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量%羟基羧酸组分(A<sub>12</sub>)和 50-5 重量%官能度为 3 或更大的多异氰酸酯组分(C<sub>1</sub>), 其中组分(A<sub>12</sub>)包括具有 1 个和/或 2 个多异氰酸酯反应性羟基和多异氰酸酯惰性羧基的单羟基羧酸和/或二羟基羧酸, 其中在三异氰酸酯的情况下, 反应优选以 1:1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(9) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或氟改性大单体或远螯组分(A<sub>7</sub>), 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量% NCN 组分(A<sub>13</sub>)和 50-5 重量%官能度为 3 或更大的多异氰酸酯组分(C<sub>1</sub>), 其中组分(A<sub>13</sub>)包括具有多异氰酸酯反应性和 NH-酸性氨基的氨脒, 其中在三异氰酸酯的情况下, 反应优选以 1:1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

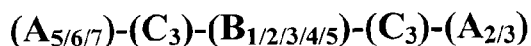
(10) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或氟改性大单体或远螯组分(A<sub>7</sub>), 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量%羟基羧酸组分(A<sub>12</sub>)和 50-5 重量%包含氰尿酸氯或 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的三嗪组分(A<sub>11</sub>), 其中组分(A<sub>12</sub>)包括具有 1 个和/或 2 个多异氰酸酯反应性羟基和多异氰酸酯惰性羧基的单羟基羧酸和/或二羟基羧酸, 其中反应优选以 1:1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(11) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或氟改性大单体或远整组分(A<sub>7</sub>), 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量% NCN 组分(A<sub>13</sub>)和 50-5 重量%包含氰尿酸氯或 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的三嗪组分(A<sub>11</sub>), 其中反应优选以 1:1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行, 其中组分(A<sub>13</sub>) 包括具有多异氰酸酯反应性和 NH-酸性氨基的氨脒,

和/或

(12) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或氟改性大单体或远整组分(A<sub>7</sub>), 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量%低分子质量多元醇组分(B<sub>1</sub>)和/或可阴离子改性的疏水改性低分子质量多元醇组分(B<sub>2</sub>)和/或可阳离子改性多元醇组分(B<sub>3</sub>)和/或非离子亲水聚合多元醇组分(B<sub>4</sub>), 和/或高分子质量(聚合)多元醇组分(B<sub>5</sub>), 和 50-5 重量% 二官能多异氰酸酯组分(C<sub>3</sub>), 其中反应优选以 1:1:1:2 的摩尔比以任何所需方式进行, 反应产物具有通式:



其中(B<sub>1/2/3/4/5</sub>)=去质子化组分(B<sub>1</sub>)和/或(B<sub>2</sub>)和/或(B<sub>3</sub>)和/或(B<sub>4</sub>)和/或(B<sub>5</sub>),

和/或

(13) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体或远整组分(A<sub>7</sub>), 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量%多官能聚亚烷基二醇组分(A<sub>14</sub>)和/或多官能聚氧亚烷基胺组分(A<sub>15</sub>)和 50-5 重量%二官能多异氰酸酯组分(C<sub>3</sub>), 其中组分(A<sub>14</sub>)和/或(A<sub>15</sub>)包括具有 25-99 重量%氧化乙烯和 0-74 重量%如下通式具有 3-25 个 C 原子的其他氧化烯的多羟基官能聚乙二醇和/或聚(乙二醇-嵌段-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-共-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二

醇-无规-聚亚烷基二醇):



其中  $z''$  为 2-6,  $R^4$ =烷基、环烷基、芳基、具有 1-25 个 C 原子的任何有机基团,

和/或

具有 25-99 重量%氧化乙烯和 0-74 重量%如下通式具有 3-25 个 C 原子的其他氧化烯的多氨基官能聚乙二醇和/或聚(乙二醇-嵌段-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-共-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-无规-聚亚烷基二醇):



其中在二官能聚亚烷基二醇和/或聚氧亚烷基胺的情况下, 反应优选以 1:1:1:2 的摩尔比以任何所需方式进行, 反应产物具有通式:



其中  $(A_{14/15})$ =去质子化组分  $(A_{14})$  和/或  $(A_{15})$ ,

和/或

(14) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分  $(A_5)$  和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分  $(A_6)$  和/或大单体或远萘组分  $(A_7)$  和/或  $R^1=OH$  的六氟氧化丙烯组分  $(A_1)$  和/或  $R^1=OH$  的六氟氧化丙烯组分  $(A_4)$  和/或如下通式(全)氟烷基链烷羧酸组分  $(A_{16})$ :

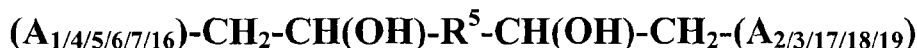


和/或

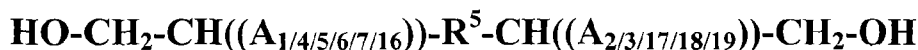


75-5 重量%具有 1 个或多个羟基的脂肪醇组分  $(A_{17})$  和/或具有 1 个或多个氨基的(不)饱和脂肪胺组分  $(A_{18})$  和/或具有 1 个或多个羧基的脂肪酸组分  $(A_{19})$  的氨基醇组分  $(A_2)$  和/或巯基醇组分  $(A_3)$ , 75-5 重量%具有两个或更多个环氧基团的环氧化物组分  $(A_{20})$ , 其中反应优选以

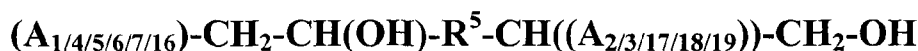
1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行, 反应产物具有通式:



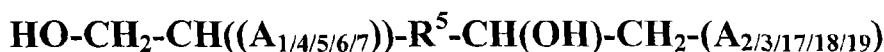
和/或



和/或



和/或



其中(A<sub>1/4/5/6/7/16</sub>)=去质子化组分(A<sub>6</sub>)和/或(A<sub>7</sub>)和/或(A<sub>16</sub>), (A<sub>2/3/17/18/19</sub>) = 去质子化组分(A<sub>17</sub>)和/或(A<sub>18</sub>)和/或(A<sub>19</sub>), R<sup>5</sup> =烷基、环烷基、芳基、具有 2-50 个 C 原子和 0-25 个 O 原子和 0-25 个 N 原子的任何有机基团,

和/或

(15) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体或远整组分(A<sub>7</sub>), 75-5 重量%用脲二酮基团改性的多异氰酸酯组分(C<sub>3</sub>), 和 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 其中反应优选以 2:1:2 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(16) 如下组分的具有两个或更多个异氰酸酯基团的反应产物: 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体或远整组分(A<sub>7</sub>), 和 95-5 重量%官能度为 3 或更大的多异氰酸酯组分(C<sub>2</sub>), 其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(17) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体或远整组分(A<sub>7</sub>), 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 和

75-5 重量%用磺酸钠基团改性的多异氰酸酯组分(C<sub>4</sub>), 其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(18) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体或远整组分(A<sub>7</sub>), 75-5 重量%用不饱和基团改性的单异氰酸酯组分(C<sub>5</sub>), 和 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(19) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体或远整组分(A<sub>7</sub>), 75-5 重量%用酯基团改性的单异氰酸酯组分(C<sub>6</sub>), 和 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(20) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体或远整组分(A<sub>7</sub>), 75-5 重量%二官能多异氰酸酯组分(C<sub>3</sub>), 75-5 重量%具有 2 个或更多个羟基的羟基官能(不)饱和甘油三酸脂组分(A<sub>21</sub>), 其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(21) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体或远整组分(A<sub>7</sub>), 和 95-5 重量%具有 1 个或多个羟基和/或 1 个或多个环氧基的羟基-和环氧基官能(不)饱和甘油三酸脂(A<sub>22</sub>)组分, 其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(22) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体或

远整组分(A<sub>7</sub>), 和 95-5 重量%具有 1 个或多个羟基和/或 1 个或多个环氧基的羟基官能环丙烷组分(A<sub>26</sub>)和/或具有 1 个或多个羟基和/或 1 个或多个氧杂环丁烷基团的羟基官能环丁烷组分(A<sub>27</sub>), 其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

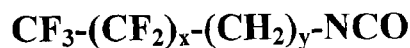
(23) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体或远整组分(A<sub>7</sub>), 50-5 重量%二官能多异氰酸酯组分(C<sub>3</sub>), 50-5 重量%羟基官能内酯组分(A<sub>28</sub>), 和 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 其中反应优选以 1:1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

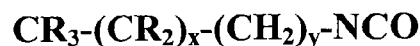
(24) 如下组分的具有 1 个或多个伯和/或仲氨基和/或 1 个或多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体或远整组分(A<sub>7</sub>), 75-5 重量%具有对异氰酸酯基团呈反应性的伯或仲氨基或具有对异氰酸酯基团呈反应性的羟基和具有 1 个或多个是封锁的和/或对异氰酸酯基团呈潜在反应性的羟基和/或伯和/或仲氨基的潜固化组分(A<sub>30</sub>), 和 75-5 重量%水, 其中首先所有组分(A<sub>5</sub>)和/或(A<sub>6</sub>)和/或(A<sub>7</sub>)和(A<sub>30</sub>)在第一阶段中反应, 来自第一阶段的加合物与水在第二阶段中反应, 在第三个阶段中除去释放的任何分裂产物, 其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(25) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%如下通式的(全)氟烷基亚烷基异氰酸酯组分(A<sub>31</sub>):



和/或



和 95-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 得到如下通式的加合物:

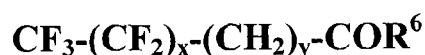
(A<sub>31</sub>)-(A<sub>4/5</sub>)

其中(A<sub>31</sub>)=质子化组分(A<sub>31</sub>),

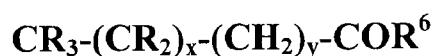
反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(26) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%如下通式的(全)氟烷基链烷羧酸衍生物组分(A<sub>32</sub>):



和/或



其中 R<sup>6</sup>=Cl、OMe、OEt,

和 95-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 消去 HR<sup>6</sup>得到如下通式的加合物:

(A<sub>32</sub>)-(A<sub>4/5</sub>)

其中(A<sub>32</sub>)=组分(A<sub>32</sub>)的羰基,

其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(27) 根据变化方案(4)、(5)、(8)、(9)、(12)、(13)、(15)-(21)的反应产物, 其中(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>7</sub>)由(全)氟烷基链烷羧酸组分(A<sub>32</sub>)代替, 消去 CO<sub>2</sub> 得到酰胺结构,

和/或

(28) 根据变化方案(1)-(15)和(17)-(27)的具有 2 个或更多个羟基的烷氧基化反应产物, 其中烷氧基化反应产物具有如下通式:



其中(U)=去质子化反应产物(1)-(15)和(17)-(27),

- (ii) 0.1-2.5 重量份至少一种低分子质量多元醇组分(B<sub>1</sub>), 其具有 2 个或多个对异氰酸酯基团呈反应性的羟基且分子质量为 62-499 道尔顿,
- (iii) 0-2.5 重量份至少一种疏水改性低分子质量多元醇组分(B<sub>2</sub>), 其具有 2 个或多个对异氰酸酯基团呈反应性的羟基且分子质量为 118-750 道尔顿, 在主链和/或侧链中包含结构单元:



其中  $k \geq 8$ ,

- (iv) 0.1-2.5 重量份至少一种可阴离子改性和/或可阳离子改性多元醇组分(B<sub>3</sub>), 其具有 1 个或多个可借助碱部分或完全转化成羧酸根和/或膦酸根和/或磺酸根基团或已以羧酸根和/或膦酸根和/或磺酸根基团的形式存在的情性羧酸和/或膦酸和/或磺酸基团, 和/或具有 1 个或多个可借助酸转化成铵基团或已以铵基团的形式存在的叔氨基, 以及具有 2 个或多个对异氰酸酯基团呈反应性的羟基, 且分子质量为 104-499 道尔顿,
- (v) 0.1-2.5 重量份至少一种非离子亲水聚合多元醇组分(B<sub>4</sub>), 其具有 2 个或多个对异氰酸酯基团呈反应性的羟基, 且分子质量为 500-5000 道尔顿,
- (vi) 1.0-25 重量份至少一种高分子质量(聚合)多元醇组分(B<sub>5</sub>), 其具有 1 个或多个对异氰酸酯基团呈反应性的羟基, 且分子质量为 500-10 000 道尔顿,
- (vii) 1.0-25 重量份至少一种多异氰酸酯组分(C), 其包含具有 2 个或多个反应性(环)脂族和/或芳族异氰酸酯基团的多异氰酸酯和/或多异氰酸酯衍生物和/或多异氰酸酯同系物, 且分子质量为 100-5000 道尔顿,
- (viii) 0.1-2.5 重量份至少一种中和组分(D), 其包含无机和/或有机碱和/或酸,
- (ix) 0.1-2.5 重量份至少一种(聚合)增链剂和/或链终止剂组分(E), 其具有 1 个或多个对异氰酸酯基团呈反应性的伯和/或仲(环)脂族和/或芳族氨基, 和/或具有 1 个或多个对异氰酸酯基团呈反应性的羟基, 且分子质量为 60-5000 道尔顿,
- (x) 0-2.5 重量份至少一种反应性纳米粒子组分(F), 其包含初级粒子和/或聚

集体和/或附聚物形式的无机和/或有机纳米粒子或纳米复合体,其中纳米粒子任选用反应性氨基和/或羟基和/或巯基和/或异氰酸根合和/或环氧基和/或甲基丙烯酰基和/或通式 $-\text{Si}(\text{OR}^1)_{3-x}\text{R}^2_x$ 的硅烷基团疏水化和/或掺杂和/或涂覆和表面改性,

(xi) 0-100 重量份至少一种溶剂组分(G), 其包含高沸点和/或低沸点有机溶剂,

(xii) 0-0.1 重量份至少一种催化剂组分(H),

(xiii) 97.2-15 重量份水(I),

0-50 重量份至少一种固化组分(II), 其包含具有 2 个或多个反应性(环)脂族和/或芳族异氰酸酯基团的多异氰酸酯和/或多异氰酸酯衍生物和/或多异氰酸酯类似物, 或碳二亚胺交联剂, 且分子质量为 100-5000 道尔顿, 和 0-300.0 重量份配制组分(III)。

2. 权利要求 1 的官能化聚氨酯树脂, 特征在于它基于乙醇胺和/或 N-甲基乙醇胺和/或二乙醇胺和/或二异丙醇胺作为组分(A<sub>2</sub>)。

3. 权利要求 1 或 2 的官能化聚氨酯树脂, 特征在于它基于 2-巯基乙醇和/或硫甘油作为组分(A<sub>3</sub>)。

4. 权利要求 1-3 中任一项的官能化聚氨酯树脂, 特征在于它基于丁烷-1,4-二醇和/或三羟甲基丙烷作为组分(B<sub>1</sub>)。

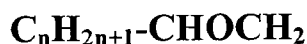
5. 权利要求 1-4 中任一项的官能化聚氨酯树脂, 特征在于它基于如下通式的具有 10-50 个碳原子的 1,2-二羟基链烷二醇:



其中 n 为 8-48,

和/或

如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%如下通式的 1-氧化烯组分(A<sub>34</sub>):



其中 n 为 8-48,

和 95-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 其中反应优选以 1:1

的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

如下通式的具有 10-50 个碳原子的  $\alpha,\omega$ -二羟基链烷二醇:



其中  $n$  为 10-50,

和/或

如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(不)饱和脂肪醇组分(A<sub>17</sub>)和/或(不)饱和脂肪胺组分(A<sub>18</sub>)和/或(不)饱和脂肪酸组分(A<sub>19</sub>), 75-5 重量%二官能多异氰酸酯组分(C<sub>3</sub>), 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行, 作为组分(B<sub>2</sub>).

6. 权利要求 1-5 中任一项的官能化聚氨酯树脂, 特征在于它基于二羟甲基丙酸和/或 N-甲基二乙醇胺作为组分(B<sub>3</sub>).

7. 权利要求 1-6 中任一项的官能化聚氨酯树脂, 特征在于它基于如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物作为组分(B<sub>4</sub>): 5-95 重量%单官能聚亚烷基二醇组分(A<sub>9</sub>)和/或单官能聚氧亚烷基胺组分(A<sub>10</sub>), 75-5 重量%二官能多异氰酸酯组分(C<sub>3</sub>), 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行.

8. 权利要求 1-7 中任一项的官能化聚氨酯树脂, 特征在于它基于(疏水改性)聚亚烷基二醇、(不)饱和脂族和/或芳族聚酯、聚己酸内酯、聚碳酸酯、聚碳酸酯-聚己酸内酯组合、 $\alpha,\omega$ -聚丁二烯多元醇、 $\alpha,\omega$ -聚甲基丙烯酸酯二醇、 $\alpha,\omega$ -多硫化物二醇、 $\alpha,\omega$ -二羟基烷基聚二甲基硅氧烷、羟基官能环氧树脂、羟基官能酮树脂、醇酸树脂、甘油和具有 1-30 个碳原子且官能度  $f_{\text{OH}} \geq 2$  的(不)饱和和任选羟基官能脂肪酸的单-和/或二-和/或三酯、二聚脂肪酸二醇、基于双环氧化物和/或三环氧化物和(不)饱和脂肪酸的反应产物、所有种类的其他羟基官能大单体和远整物以及所有种类的混杂聚合物作为组分(B<sub>5</sub>).

9. 权利要求 1-8 中任一项的官能化聚氨酯树脂, 特征在于它基于

异佛尔酮二异氰酸酯作为组分(C<sub>1</sub>)。

10. 权利要求 1-9 中任一项的官能化聚氨酯树脂树脂, 特征在于它基于 1,6-二异氰酸根合己烷的异氰脲酸酯作为组分(C<sub>2</sub>)。

11. 权利要求 1-10 中任一项的官能化聚氨酯树脂树脂, 特征在于它基于 1,6-二异氰酸根合己烷的脲二酮作为组分(C<sub>3</sub>)。

12. 权利要求 1-11 中任一项的官能化聚氨酯树脂树脂, 特征在于它基于用 3-环己基氨基-1-丙烷磺酸钠盐改性的 1,6-二异氰酸根合己烷的异氰脲酸酯作为组分(C<sub>4</sub>)。

13. 权利要求 1-12 中任一项的官能化聚氨酯树脂, 特征在于它基于甲基丙烯酸 2-异氰酸根合烷基酯作为组分(C<sub>5</sub>)。

14. 权利要求 1-13 中任一项的官能化聚氨酯树脂, 特征在于它基于异氰酸根合烷基链烷酸酯作为组分(C<sub>6</sub>)。

15. 权利要求 1-14 中任一项的官能化聚氨酯树脂, 特征在于它基于三乙胺和/或甲酸作为组分(D)。

16. 权利要求 1-15 中任一项的官能化聚氨酯树脂, 特征在于它基于乙二胺和/或二乙醇胺作为组分(E)。

17. 权利要求 1-16 中任一项的官能化聚氨酯树脂, 特征在于基于二氧化硅和/或二氧化钛和/或氧化锌的纳米粒子用作(反应性)纳米粒子组分(F), 其中所述纳米粒子以固体形式和/或以分散体和/或糊形式存在。

18. 权利要求 1-17 中任一项的官能化聚氨酯树脂, 特征在于至少 50 重量%总组分(F)的粒度不大于 500nm(标准: DIN 53206-1, 颜料测试; 粒度分析, 基本项), 并且具有此粒度的全部粒子的比表面积(标准: DIN 66131, 通过 Brunauer, Emmet 和 Teller (BET)方法通过气体吸附测定固体的比表面积)为 10-200m<sup>2</sup>/g。

19. 权利要求 1-18 中任一项的官能化聚氨酯树脂, 特征在于至少 70 重量%, 优选至少 90 重量%总组分(F)的粒度为 10-300nm(标准: DIN 53206-1, 颜料测试; 粒度分析, 基本项), 并且具有此粒度的全部粒子的比表面积(标准: DIN 66131, 通过 Brunauer, Emmet 和 Teller (BET)方法通过气体吸附测定固体的比表面积)为 30-100m<sup>2</sup>/g。

20. 权利要求 1-19 中任一项的官能化聚氨酯树脂, 特征在于它基于 N-乙基吡咯烷酮作为组分(G)。

21. 权利要求 1-20 中任一项的官能化聚氨酯树脂, 特征在于它基于二月桂酸二丁锡作为组分(H)。

22. 权利要求 1-21 中任一项的官能化聚氨酯树脂, 特征在于它基于多官能 1,6-二异氰酸根合己烷衍生物或其合适的组合作为固化组分(II)。

23. 权利要求 1-22 中任一项的官能化聚氨酯树脂, 特征在于它基于(官能化和/或反应性)无机和/或有机填料和/或轻质填料、(官能化)无机和/或有机颜料和载体材料、(官能化和/或反应性)无机和/或有机纳米材料、无机和/或有机纤维、石墨、炭黑、碳纤维、金属纤维和金属粉末、所有种类的传导有机聚合物、所有种类的其他聚合物和/或聚合物分散体、所有种类的可再分散性分散粉末、所有种类的超吸收剂、所有种类的其他无机和有机化合物、增塑剂、消泡剂、脱气剂、滑爽剂和流动控制添加剂、基质润湿添加剂、润湿和分散添加剂、疏水化剂、流变添加剂、聚结助剂、消光剂、粘合促进剂、防冻剂、抗氧化剂、UV 稳定剂、抗生物剂、水、溶剂和所有种类的其他催化剂作为配制组分(III)。

24. 权利要求 1-23 中任一项的官能化聚氨酯树脂, 特征在于组分(F)和(III)为涂覆和/或微胶囊化和/或载体固定和/或亲水化和/或含溶剂的形式并且任选以延迟方式释放。

25. 权利要求 1-24 中任一项的官能化聚氨酯树脂, 特征在于包含组分(A)、(B)、(C)和任选(F)的聚氨酯预聚物的  $\text{NCO}/(\text{OH}+\text{NH}_2)$  当量比已调整至 1.25-2.5, 优选 1.5-2.25 的值。

26. 权利要求 1-25 中任一项的官能化聚氨酯树脂, 特征在于包含组分(A)、(B)、(C)、任选(D)、任选(E)和任选(F)的聚氨酯低聚物或聚合物的中和度已调整至基于羧酸和/或磷酸和/或磺酸基团和/或叔氨基 50-100 当量%, 优选 60-90 当量%。

27. 权利要求 1-26 中任一项的官能化聚氨酯树脂, 特征在于包含组分(A)、(B)、(C)、任选(D)、任选(E)和任选(F)的聚氨酯低聚物或聚合物的电荷密度已调整至  $5-50\text{meq}\cdot(100\text{g})^{-1}$ , 优选  $15-35\text{meq}\cdot(100\text{g})^{-1}$ , 并且包含组

分(A)、(B)、(C)、任选(D)、任选(E)和任选(F)的聚氨酯低聚物或聚合物的酸值已调整至  $2.5-30\text{meq KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ ，优选  $7.5-20\text{meq KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

28. 权利要求 1-27 中任一项的官能化聚氨酯树脂，特征在于包含组分(A)、(B)、(C)、任选(D)、任选(E)和任选(F)的聚氨酯低聚物或聚合物的链延长和/或链终止度已调整至基于包含组分(A)、(B)和(C)的聚氨酯预聚物的游离异氰酸酯基团 0-100 当量%，优选 80-90 当量%。

29. 权利要求 1-28 中任一项的官能化聚氨酯树脂，特征在于包含组分(A)、(B)、(C)、任选(D)、任选(E)和任选(F)的聚氨酯低聚物或聚合物的游离氨基和/或羟基的官能度已调整至基于包含组分(A)、(B)和(C)的聚氨酯预聚物的游离异氰酸酯基团 0-500 当量%，优选 0-300 当量%。

30. 权利要求 1-29 中任一项的官能化聚氨酯树脂，特征在于包含组分(A)、(B)、(C)、任选(D)、任选(E)和任选(F)的聚氨酯低聚物或聚合物的聚氧乙烯含量已调整至 0-10 重量%，优选 2-8 重量%。

31. 权利要求 1-29 中任一项的官能化聚氨酯树脂，特征在于包含组分(A)、(B)、(C)、任选(D)、任选(E)和任选(F)的聚氨酯低聚物或聚合物的氟含量已调整至 0.01-10 重量%，优选 0.5-5 重量%。

32. 权利要求 1-33 中任一项的官能化聚氨酯树脂，特征在于包含组分(A)、(B)、(C)、任选(D)、任选(E)和任选(F)的聚氨酯低聚物或聚合物的平均分子质量(数均)已调整至 10 000-1 000 000 道尔顿。

33. 权利要求 1-28 中任一项的官能化聚氨酯树脂，特征在于包含组分(A)、(B)、(C)、任选(D)、任选(E)和任选(F)的聚氨酯低聚物或聚合物的固体含量已调整至基于基料组分(I)的总量 30-60 重量%，优选 40-50 重量%。

34. 权利要求 1-29 中任一项的官能化聚氨酯树脂，特征在于基料组分(I)的 pH 已调整至 5-10，优选 7-8。

35. 权利要求 1-30 中任一项的官能化聚氨酯树脂，特征在于基料组分(I)的粘度(Brookfield, 20℃)已调整至 10-500mPa·s，优选 25-250 mPa·s。

36. 权利要求 1-31 中任一项的官能化聚氨酯树脂，特征在于含水基料组分(I)的胶束的平均粒径已调整至 10-500nm，优选 25-250nm。

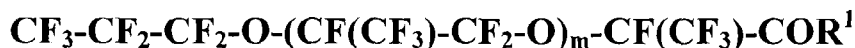
37. 权利要求 1-33 中任一项的官能化聚氨酯树脂，特征在于基料组分

(I)与固化组分(II)之比为 20:1-2:1, 优选 3:1-5:1。

38. 权利要求 1-33 中任一项的官能化聚氨酯树脂, 特征在于它的氟含量已调整至 0.01-10 重量%, 优选 0.5-5 重量%, 条件是它由基料组分(I)和固化组分(II)制备。

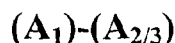
39. 一种制备权利要求 1-38 中任一项的官能化聚氨酯树脂的方法, 特征在于氟改性(聚合)疏水化且疏油化组分(A)通过如下组分反应制备:

(1) 5-95 重量%单官能六氟氧化丙烯组分(A<sub>1</sub>)与 95-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 其中组分(A<sub>1</sub>)包含如下通式的单官能六氟氧化丙烯低聚物:



其中 m 为 1-20, R<sup>1</sup> = F、OH、OMe、OEt,

其中 HR<sup>1</sup> 的消去产生如下通式的加合物:

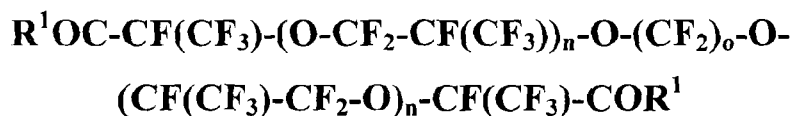


其中(A<sub>1</sub>)=组分(A<sub>1</sub>)的羰基

反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(2) 5-95 重量%二官能六氟氧化丙烯组分(A<sub>4</sub>)与 95-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 其中组分(A<sub>4</sub>)包含如下通式的二官能六氟氧化丙烯低聚物:



其中 n 为 1-10, o 为 2-6,

其中 HR<sup>1</sup> 的消去产生如下通式的加合物:



其中(A<sub>4</sub>)=组分(A<sub>4</sub>)的羰基

反应优选以 1:2 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

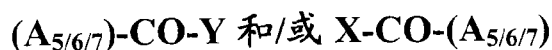
(3) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或氟改性大单体或远整组分(A<sub>7</sub>), 75-5 重量%如下通式的羰基组分(A<sub>8</sub>):



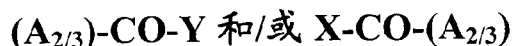
其中 X、Y = F、Cl、Br、I、CCl<sub>3</sub>、R<sup>2</sup>、OR<sup>2</sup>, R<sup>2</sup>=烷基、环烷基、芳基、具有 1-25 个 C 原子、0-10 个 N 原子和 0-10 个 O 原子的任何有机基团,

和 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>),

其中第一阶段中 HX 和/或 HY 的消去产生如下通式的加合物:



和/或



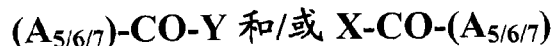
第二阶段中 HX 和/或 HY 的消去产生如下通式的加合物:



其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

或

5-95 重量%如下通式的预制备加合物:



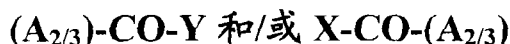
与 95-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 其中 HX 和/或 HY 的消去产生如下通式的加合物:



其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

或

5-95 重量%如下通式的预制备加合物:



与 95-5 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或氟改性大单体或远整组分(A<sub>3</sub>), 其中 HX 和/或 HY 的消去产生如下通式的加合物:



其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(4) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或氟改性大单体或远整组分(A<sub>7</sub>), 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>)与 75-5 重量%官能度为 3 或更大的多异氰酸酯组分(C<sub>2</sub>), 其中在三异氰酸酯的情况下, 反应优选以 2:1:1 或 1:2:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(5) 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或氟改性大单体或远整组分(A<sub>7</sub>), 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量%单官能聚亚烷基二醇组分(A<sub>9</sub>)和/或单官能聚氧亚烷基胺组分(A<sub>10</sub>)与 50-5 重量%官能度为 3 或更大的多异氰酸酯组分(C<sub>1</sub>), 其中在三异氰酸酯的情况下, 反应优选以 1:1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

其中组分(A<sub>9</sub>)和/或(A<sub>10</sub>)包括具有 25-99 重量%氧化乙烯和 0-74 重量%如下通式具有 3-25 个 C 原子的其他氧化烯的单羟基官能聚乙二醇和/或聚(乙二醇-嵌段-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-共-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-无规-聚亚烷基二醇):



其中 z'=5-150, R<sup>3</sup>=烷基、环烷基、芳基、具有 1-25 个 C 原子的任何有机基团,

和/或

具有 25-99 重量%氧化乙烯和 0-74 重量%如下通式具有 3-25 个 C 原子的其他氧化烯的单氨基官能聚乙二醇和/或聚(乙二醇-嵌段-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-共-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-无规-聚亚烷基二醇):



其中,  $A = CR^iR^{ii}-CR^{iii}R^{iv}-O$  或  $(CR^iR^{ii})_a-O$  或  $CO-(CR^iR^{ii})_b-O$ ,  $R^i$ 、 $R^{ii}$ 、 $R^{iii}$ 、 $R^{iv}$ 相互独立地为 H、烷基、环烷基、芳基、具有 1-25 个 C 原子的任何有机基团; a、b 为 3-5, 其中聚氧化烯结构单元  $A_z$  包含任何所需氧化烯的均聚物、共聚物或嵌段共聚物, 或包含聚氧亚烷基二醇或包含聚内酯

和/或

(6) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分( $A_5$ )和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分( $A_6$ )和/或氟改性大单体或远螯组分( $A_7$ ), 75-5 重量%氨基醇组分( $A_2$ )和/或巯基醇组分( $A_3$ ), 75-5 重量%包含氰尿酸或 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的三嗪组分( $A_{11}$ ), 其中反应优选以 2:1:1 或 1:2:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(7) 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分( $A_5$ )和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分( $A_6$ )和/或氟改性大单体或远螯组分( $A_7$ ), 50-5 重量%氨基醇组分( $A_2$ )和/或巯基醇组分( $A_3$ ), 50-5 重量%单官能聚亚烷基二醇组分( $A_9$ )和/或单官能聚氧亚烷基胺组分( $A_{10}$ )与 50-5 重量%包含氰尿酸或 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的三嗪组分( $A_{11}$ ), 其中反应优选以 1:1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(8) 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分( $A_5$ )和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分( $A_6$ )和/或氟改性大单体或远螯组分( $A_7$ ), 50-5 重量%氨基醇组分( $A_2$ )和/或巯基醇组分( $A_3$ ), 50-5 重量%羧基羧酸组分( $A_{12}$ )和 50-5 重量%官

能度为3或更大的多异氰酸酯组分(C<sub>1</sub>),其中组分(A<sub>12</sub>)包括具有1个和/或2个多异氰酸酯反应性羟基和多异氰酸酯惰性羧基的单羟基羧酸和/或二羟基羧酸,其中在三异氰酸酯的情况下,反应优选以1:1:1:1的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(9) 5-75重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或氟改性大单体或远螯组分(A<sub>7</sub>), 50-5重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 50-5重量%NCN组分(A<sub>13</sub>)和50-5重量%官能度为3或更大的多异氰酸酯组分(C<sub>1</sub>),其中组分(A<sub>13</sub>)包括具有多异氰酸酯反应性和NH-酸性氨基的氨脒,其中在三异氰酸酯的情况下,反应优选以1:1:1:1的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(10) 5-75重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或氟改性大单体或远螯组分(A<sub>7</sub>), 50-5重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 50-5重量%羟基羧酸组分(A<sub>12</sub>)和50-5重量%包含氰尿酸氯或2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的三嗪组分(A<sub>11</sub>),其中组分(A<sub>12</sub>)包括具有1个和/或2个多异氰酸酯反应性羟基和多异氰酸酯惰性羧基的单羟基羧酸和/或二羟基羧酸,其中反应优选以1:1:1:1的摩尔比以任何所需方式进行,

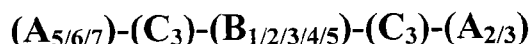
和/或

(11) 5-75重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或氟改性大单体或远螯组分(A<sub>7</sub>), 50-5重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 50-5重量%NCN组分(A<sub>13</sub>)和50-5重量%包含氰尿酸氯或2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的三嗪组分(A<sub>11</sub>),其中反应优选以1:1:1:1的摩尔比以任何所需方式进行,其中组分(A<sub>13</sub>)包括具有多异氰酸酯反应性和NH-酸性氨基的氨脒,

和/或

(12) 5-75重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或氟改性大单体或远螯组分(A<sub>7</sub>), 50-5重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)

和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量%低分子质量多元醇组分(B<sub>1</sub>)和/或可阴离子改性的疏水改性低分子质量多元醇组分(B<sub>2</sub>)和/或可阳离子改性多元醇组分(B<sub>3</sub>)和/或非离子亲水聚合多元醇组分(B<sub>4</sub>), 和/或高分子质量(聚合)多元醇组分(B<sub>5</sub>), 和 50-5 重量% 二官能多异氰酸酯组分(C<sub>3</sub>), 其中反应优选以 1:1:1:2 的摩尔比以任何所需方式进行, 反应产物具有通式:



其中 (B<sub>1/2/3/4/5</sub>)=去质子化组分(B<sub>1</sub>)和/或(B<sub>2</sub>)和/或(B<sub>3</sub>)和/或(B<sub>4</sub>)和/或(B<sub>5</sub>),

和/或

(13) 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>7</sub>), 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量%多官能聚亚烷基二醇组分(A<sub>14</sub>)和/或多官能聚氧亚烷基胺组分(A<sub>15</sub>)和 50-5 重量%二官能多异氰酸酯组分(C<sub>3</sub>), 其中组分(A<sub>14</sub>)和/或(A<sub>15</sub>)包括具有 25-99 重量%氧化乙烯和 0-74 重量%如下通式具有 3-25 个 C 原子的其他氧化烯的多羟基官能聚乙二醇和/或聚(乙二醇-嵌段-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-共-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-无规-聚亚烷基二醇):



其中 z'' 为 2-6, R<sup>4</sup>=烷基、环烷基、芳基、具有 1-25 个 C 原子的任何有机基团,

和/或

具有 25-99 重量%氧化乙烯和 0-74 重量%如下通式具有 3-25 个 C 原子的其他氧化烯的多氨基官能聚乙二醇和/或聚(乙二醇-嵌段-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-共-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-无规-聚亚烷基二醇):

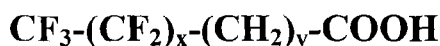


其中在二官能聚亚烷基二醇和/或聚氧亚烷基胺的情况下，反应优选以 1:1:1:2 的摩尔比以任何所需方式进行，反应产物具有通式：



其中(A<sub>14/15</sub>)=去质子化组分(A<sub>14</sub>)和/或(A<sub>15</sub>),  
和/或

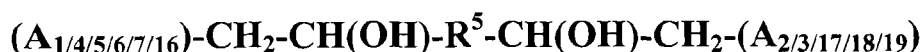
(14) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体或远整组分(A<sub>7</sub>)和/或 R<sup>1</sup>=OH 的六氟氧化丙烯组分(A<sub>1</sub>)和/或 R<sup>1</sup>=OH 的六氟氧化丙烯组分(A<sub>4</sub>)和/或如下通式(全)氟烷基链烷羧酸组分(A<sub>16</sub>):



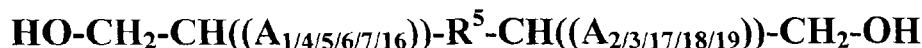
和/或



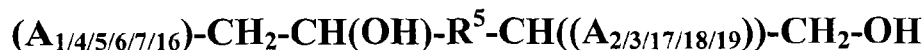
75-5 重量%具有 1 个或多个羟基的脂肪醇组分(A<sub>17</sub>)和/或具有 1 个或多个氨基的(不)饱和脂肪胺组分(A<sub>18</sub>)和/或具有 1 个或多个羧基的脂肪酸组分(A<sub>19</sub>)的氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 75-5 重量%具有两个或更多个环氧基团的环氧化物组分(A<sub>20</sub>), 其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行，反应产物具有通式：



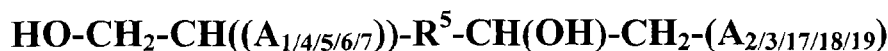
和/或



和/或



和/或



其中(A<sub>1/4/5/6/7/16</sub>)=去质子化组分(A<sub>6</sub>)和/或(A<sub>7</sub>)和/或(A<sub>16</sub>), (A<sub>2/3/17/18/19</sub>) =

去质子化组分(A<sub>17</sub>)和/或(A<sub>18</sub>)和/或(A<sub>19</sub>), R<sup>5</sup>=烷基、环烷基、芳基、具有 2-50 个 C 原子和 0-25 个 O 原子和 0-25 个 N 原子的任何有机基团,

和/或

(15) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>7</sub>), 75-5 重量%用脲二酮基团改性的多异氰酸酯组分(C<sub>2</sub>), 和 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 其中反应优选以 2:1:2 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(16) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>7</sub>), 和 95-5 重量%官能度为 3 或更大的多异氰酸酯组分(C<sub>1</sub>), 其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(17) 使 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>7</sub>), 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 和 75-5 重量%用磺酸钠基团改性的多异氰酸酯组分(C<sub>4</sub>)反应, 其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(18) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>7</sub>), 75-5 重量%用不饱和基团改性的单异氰酸酯组分(C<sub>5</sub>), 和 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(19) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>7</sub>), 75-5 重量%用酯基团改性的单异氰酸酯组分(C<sub>6</sub>), 和 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(20) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>7</sub>), 75-5 重量%二官能多异氰酸酯组分(C<sub>3</sub>), 75-5 重量%具有 2 个或多个羟基的羟基官能(不)饱和甘油三酸酯组分(A<sub>21</sub>), 其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行, 和/或

(21) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>7</sub>), 和 95-5 重量%具有 1 个或多个羟基和/或 1 个或多个环氧基的羟基-和环氧基官能(不)饱和甘油三酸酯(A<sub>22</sub>)组分, 其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行, 和/或

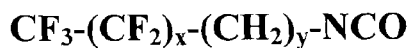
(22) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>7</sub>), 和 95-5 重量%具有 1 个或多个羟基和/或 1 个或多个环氧基的羟基官能环丙烷组分(A<sub>26</sub>)和/或具有 1 个或多个羟基和/或 1 个或多个氧杂环丁烷基团的羟基官能环丁烷组分(A<sub>27</sub>), 其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行, 和/或

(23) 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>7</sub>), 50-5 重量%二官能多异氰酸酯组分(C<sub>3</sub>), 50-5 重量%羟基官能内酯组分(A<sub>28</sub>), 和 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 其中反应优选以 1:1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行, 和/或

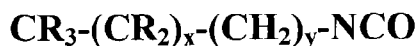
(24) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>7</sub>), 75-5 重量%具有对异氰酸酯基团呈反应性的伯或仲氨基或具有对异氰酸酯基团呈反应性的羟基和具有 1 个或多个是封锁的和/或对异氰酸酯基团呈潜在反应性的羟基和/或伯和/或仲氨基的潜固化组分(A<sub>30</sub>), 和 75-5 重量%水, 其中首先所有组分(A<sub>5</sub>)和/或(A<sub>6</sub>)和/或(A<sub>7</sub>)和(A<sub>30</sub>)在第一阶段中反应, 来自第一阶段的加合物与水在第二阶段中反应, 在第三个阶段中除去释放的任何分裂产

物，其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行，  
和/或

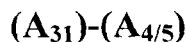
(25) 5-95 重量%如下通式的(全)氟烷基亚烷基异氰酸酯组分(A<sub>31</sub>):



和/或



和 95-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 得到如下通式的  
加合物:

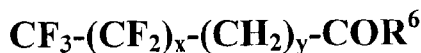


其中(A<sub>31</sub>)=质子化组分(A<sub>31</sub>),

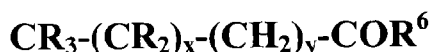
反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行，

和/或

(26) 5-95 重量%如下通式的(全)氟烷基链烷羧酸衍生物组分(A<sub>32</sub>):

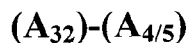


和/或



其中 R<sup>6</sup>=Cl、OMe、OEt,

和 95-5 重量%氨基醇组分(A<sub>2</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>3</sub>), 消去 HR<sup>6</sup>得到如  
下通式的加合物:



其中(A<sub>32</sub>)=组分(A<sub>32</sub>)的羰基，

其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行，

和/或

(27) 在(4)、(5)、(8)、(9)、(12)、(13)、(15)-(21)的反应产物的情况下，  
(全)氟烷基醇组分(A<sub>5</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>6</sub>)和/或大单体

或远螯组分(A<sub>7</sub>)由(全)氟烷基链烷羧酸组分(A<sub>32</sub>)代替, 消去 CO<sub>2</sub> 得到酰胺结构,

和/或

(28) (1)-(15)和(17)-(27)的烷氧基化反应产物, 其中烷氧基化反应产物具有如下通式:



其中(U)=去质子化反应产物(1)-(15)和(17)-(27),

其中相应反应组分的反应通过单阶段或多阶段(聚合)加成反应(和消去反应)且任选在任何种类的溶剂和/或催化剂的存在下进行。

40. 权利要求 39 的方法, 其特征在于在如下阶段中制备非离子亲水聚合多元醇组分(B<sub>4</sub>):

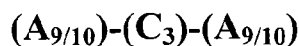
(i) 使组分(A<sub>9</sub>)和/或(A<sub>10</sub>)与组分(C<sub>1</sub>)任选在组分(G)和(H)的存在下反应, 其中优选将组分(A<sub>9</sub>)和/或(A<sub>10</sub>)加入组分(C<sub>3</sub>)中,

(ii) 使来自阶段(i)的预加合物与组分(A<sub>2</sub>)和/或(A<sub>3</sub>)任选在组分(G)和(H)的存在下反应, 其中优选将来自阶段(1a)的预加合物加入组分(A<sub>2</sub>)和/或(A<sub>3</sub>)中,

其中阶段(i)和(ii)的反应在两个独立的反应器或在一个反应器中进行, 并且控制使得产生 50-95%, 优选 70-95%, 更优选 90-95 重量%如下通式的主要产物:



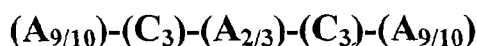
以及 50-5%, 优选 30-5%, 更优选小于 10-5 重量%如下通式的基本副产物:



和/或



和/或



和/或

(A<sub>9/10</sub>)-(C<sub>3</sub>)-(A<sub>2/3</sub>)-(C<sub>3</sub>)-(A<sub>2/3</sub>)

和/或

(A<sub>2/3</sub>)-(C<sub>3</sub>)-(A<sub>2/3</sub>)-(C<sub>3</sub>)-(A<sub>2/3</sub>)

和/或更高低聚物。

41. 权利要求 1-40 中任一项的官能化聚氨酯树脂在生产氟改性聚氨酯涂层中的用途，特征在于在阶段

a) 中，在如下阶段中制备基料组分(I)：

a<sub>1</sub>) 使组分(A<sub>1</sub>)-(A<sub>33</sub>)、(B<sub>1</sub>)-(B<sub>5</sub>)和(C<sub>1</sub>)-(C<sub>6</sub>)以任何所需方式反应或进行加聚以得到组分(A)，其中任选存在组分(G)和(H)，

然后在阶段

a<sub>2.1.1</sub>) 中，使组分(A)和(C)反应或进行加聚以得到预加合物，其中任选存在组分(G)和(H)，

然后在阶段

a<sub>2.1.2</sub>) 中，任选使来自阶段 a<sub>2.1.1</sub>) 的异氰酸根合官能预加合物与组分(B<sub>4</sub>)反应或进行加聚以得到预加合物，其中任选存在组分(G)和(H)，

然后在阶段

a<sub>2.1.3</sub>) 中，使来自阶段 a<sub>2.1.1</sub>) 或 a<sub>2.1.2</sub>) 的异氰酸根合官能预加合物与组分(B<sub>1</sub>)、(B<sub>2</sub>)和(B<sub>5</sub>)反应或进行加聚以得到预加合物或异氰酸根合官能低聚氨基甲酸乙酯或聚氨酯预聚物，其中任选存在组分(G)和(H)，

然后在阶段

a<sub>2.1.4</sub>) 中，任选使来自阶段 a<sub>2.1.3</sub>) 的异氰酸根合官能预加合物与组分(B<sub>3</sub>)反应或进行加聚以得到异氰酸根合官能低聚氨基甲酸乙酯或聚氨酯预聚物，其中任选存在组分(G)和(H)，

或

a<sub>2.2.1</sub>) 使组分(C)与 10-90 重量%的组分(A)与(B)的预制备混合物反应或进行加聚以得到预加合物，其中任选存在组分(G)和(H)，

然后

a<sub>2.2.2</sub>) 使来自阶段 a<sub>2.2.1</sub>) 的预加合物与 90-10 重量%的组分(A)与(B)的预制备混合物反应或进行加聚以得到低聚氨基甲酸乙酯或聚氨酯预聚物，其

中任选存在组分(G)和(H),

或

a<sub>2.3</sub>) 使组分(A)、(B)和(C)在一个或多个阶段中反应或进行加聚以得到异氰酸根合官能低聚氨基甲酸乙酯或聚氨酯预聚物, 其中任选存在组分(G)和(H),

随后,

a<sub>3</sub>) 任选使来自阶段 a<sub>2.1.3</sub>)或 a<sub>2.1.4</sub>)或 a<sub>2.2.2</sub>)或 a<sub>2.3</sub>)的异氰酸根合官能低聚氨基甲酸乙酯或聚氨酯预聚物与组分(E)反应, 其中任选存在组分(G)和(H),

然后在阶段

a<sub>4</sub>)中, 任选将来自阶段 a<sub>2.1.3</sub>)或 a<sub>2.1.4</sub>)或 a<sub>2.2.2</sub>)或 a<sub>2.3</sub>)或 a<sub>3</sub>)的氨基-和/或羟基-或异氰酸根合官能低聚氨基甲酸乙酯或聚氨酯预聚物用组分(D)反应或直接中和,

然后在阶段

a<sub>5</sub>)中, 将来自阶段 a<sub>2.1.3</sub>)或 a<sub>2.1.4</sub>)或 a<sub>2.2.2</sub>)或 a<sub>2.3</sub>)或 a<sub>3</sub>)或 a<sub>4</sub>)的(中和)氨基-和/或羟基-或异氰酸根合官能低聚氨基甲酸乙酯或聚氨酯预聚物用水组分(I)覆盖并且将混合物分散,

然后在阶段

a<sub>6</sub>)中, 任选使来自阶段 a<sub>5</sub>)的(中和)低聚氨基甲酸乙酯或聚氨酯预分散体或溶液与组分(E)反应或进行加聚,

然后在阶段

a<sub>7</sub>)中, 任选通过再蒸馏将低聚氨基甲酸乙酯或聚氨酯预聚物分散体或溶液部分或完全除去组分(G),

然后在阶段

b)中, 任选使来自阶段 a)的基料组分(I)与固化组分(II)反应, 最后在阶段 c)中, 通过将由阶段 a)或 b)得到的涂料体系施涂在任何所需基质上产生氟改性聚氨酯涂层, 以及任选在阶段 a)-c)中, 组分(F)以任何所需方式反应并且还可能存在配制组分(III)。

42. 权利要求 41 的用途, 特征在于在阶段 a<sub>1</sub>)-a<sub>6</sub>)中, 反应部分或完全进行。

43. 权利要求 41 或 42 的用途, 特征在于在阶段 a<sub>6</sub>)中, 仍存在的任何游离异氰酸酯基团通过与组分(I)反应而消耗。

44. 权利要求 41-43 中任一项的用途, 特征在于作为阶段 a<sub>5</sub>)的替代方案, 将来自阶段 a<sub>2.1.3</sub>)或 a<sub>2.1.4</sub>)或 a<sub>2.2.2</sub>)或 a<sub>2.3</sub>)或 a<sub>3</sub>)或 a<sub>4</sub>)的(中和)氨基-和/或羟基-或异氰酸根合官能低聚氨基甲酸乙酯或聚氨酯预聚物以任何所需的方式分散于水组分(I)中, 或将水组分(I)以任何所需方式分散于来自阶段 a<sub>2.1.3</sub>)或 a<sub>2.1.4</sub>)或 a<sub>2.2.2</sub>)或 a<sub>2.3</sub>)或 a<sub>3</sub>)或 a<sub>4</sub>)的(中和)氨基-和/或羟基-或异氰酸根合官能低聚氨基甲酸乙酯或聚氨酯预聚物中。

45. 权利要求 41-44 中任一项的用途, 特征在于作为阶段 a<sub>4</sub>)和 a<sub>5</sub>)的替代方案, 将组分(D)作为初始进料以任何所需方式引入组分(I)中。

46. 权利要求 41-45 中任一项的用途, 特征在于阶段 a<sub>1</sub>)在 40-200℃, 优选 60-180℃下进行。

47. 权利要求 41-46 中任一项的用途, 特征在于阶段 a<sub>2</sub>)、a<sub>3</sub>)和 a<sub>4</sub>)在 40-120℃, 优选 80-100℃下进行。

48. 权利要求 41-47 中任一项的用途, 特征在于阶段 a<sub>5</sub>)和 a<sub>6</sub>)在 20-60℃, 优选 30-50℃下进行。

49. 权利要求 41-48 中任一项的用途, 特征在于阶段 b)和 c)在 10-50℃, 优选 20-40℃下进行。

50. 权利要求 1-40 中任一项的官能化聚氨酯树脂在建筑或工业领域中用于基于水泥(混凝土、砂浆)、石灰、石膏、无水石膏、地聚合物、粘土、搪瓷、机织织物和纺织品、玻璃、橡胶、木材和木基材料、人造石和天然石、真皮和合成革、陶瓷、塑料和玻璃纤维增强塑料(GRP)、金属和金属合金、纸、聚合物或复合材料的矿物和非矿物表面的永久防油、防水和防污涂层的用途。

51. 权利要求 50 的官能化聚氨酯树脂在建筑或工业领域中在如下应用中用于生产防油、防水和防污涂料体系中的用途:

- 油漆和清漆

- 涂料体系
- 密封体系。

52. 权利要求 50 或 51 的在建筑或工业领域中在如下应用中用于生产防油、防水和防污涂料体系中的用途:

- 防涂鸦涂料
- 防污涂料
- 易清洁涂料
- 低积垢涂料
- 用于防涂鸦涂料的试剂
- 用于防污涂料的试剂
- 用于易清洁涂料的试剂
- 用于低积垢涂料的试剂
- 具有 Lotus-Effect<sup>®</sup> 的表面。

53. 权利要求 50-52 中任一项的在建筑或工业领域中在如下应用中用于生产防油、防水和防污涂料体系中的用途:

- 阳台涂料
- 地面涂料
- 卷材涂料
- 屋顶(墙面板)涂料
- 烤漆
- 建筑外墙涂料
- 砖石建筑油漆
- 机织织物和纺织品涂料
- 木材和家具涂料
- 工业地板
- 皮革修整
- 填料、纳米粒子和颜料的表面改性
- 纸张涂料
- 镶木地板涂料

- PCC涂料体系
- 裂口桥接涂料
- 转动叶片涂料(风轮机)
- 船舶漆
- 运动场表面体系。

54. 权利要求 50-53 中任一项的在建筑或工业领域中在如下应用中用于生产防油、防水和防污涂料体系中的用途:

- 密封
- 建筑保护
- 防腐蚀
- 瓷砖和接缝
- 粘合剂和密封剂
- 灰泥和装饰性腻子
- 外部绝缘和修整体系(EIFS)和外部绝缘体系(EIS)。

55. 权利要求 50-54 中任一项的在建筑或工业领域中用于例如如下混凝土永久防油、防水和防污涂层和/或结块疏水化/疏油化中的用途:

- 现场拌制混凝土
- 混凝土产品(预制混凝土件、混凝土制品、浇灌混凝土石)
- 现场浇铸混凝土
- 喷注混凝土
- 预拌混凝土。

56. 权利要求 50-55 中任一项的用途, 以单-或双组分形式。

57. 权利要求 50-56 中任一项的用途, 其中施用率为  $1-1000\text{g}/\text{m}^2$ 。

58. 权利要求 50-57 中任一项的用途, 其中涂层厚度为  $1-1000\mu\text{m}$ 。

59. 权利要求 50-58 中任一项的用途, 与任何种类的常规基料和/或由其制备的配制剂组合。

60. 权利要求 50-59 中任一项的用途, 作为

- 底漆
- 第一面漆

- 第二面漆

- 密封剂,

与常规基料和/或由其制备的配制剂组合。

61. 权利要求 50-60 中任一项的在如下应用中与任何种类的常规基料和/或由其制备的配制剂组合的用途:

- 修补

- retopping

- 混合体系结构。

## 官能化的聚氨酯树脂，其制备方法及其用途

本申请为申请日为2007年9月4日、申请号为200780044368.6且发明名称为“官能化的聚氨酯树脂，其制备方法及其用途”申请的分案申请。

本发明涉及官能化的聚氨酯(PU)树脂、其制备方法及其用途。

大多数高性能聚合涂料具有非常好的机械性能，但具有高表面能。通过将这些体系用氟化的构建单元灵巧的化学改性，可使氟化材料的比表面性能与各个基础聚合物或共聚物的性能结合。就这一点而言证明有利的是通常仅需要少量昂贵的氟化合物以实现所需的表面性能。

增加的对去污和抗风化涂料的需求已导致用于涂料体系的新氟聚合物强烈发展，其不再具有常规氟聚合物的缺点。此新一代用于涂料体系基于碳氟化合物的聚合物可溶于普通有机溶剂中，可甚至在标准温度下固化，并且具有改善的与商业固化剂的相容性。

在涂料技术中，提高的重要性是与环境考虑相一致，不仅包括遵循现行排放准则。特别需要降低用于涂料体系中的挥发性有机溶剂(VOC，挥发性有机化合物)的量。

作为常规溶剂基聚氨酯体系的替代方案，含水或水基聚氨酯的基料类别已知大于40年。如诸多此学科领域相关专利和申请证明，含水聚氨酯的性质在过去的几十年中已连续改善。关于水基聚氨酯的化学和技术，参考D. Dieterich, K. Uhlig in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第6版, 2001 Electronic Release. Wiley-VCH; D. Dieterich in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie. 第E20卷, H. Bartl, J. Falbe (Eds.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1987, 第1641及随后各页; D. Dieterich, Prog. Org. Coat. 9 (1981) 281-330; J. W. Rosthauser, K. Nachtkamp, Journal of Coated Fabrics 16 (1986) 39-79; R. Arnoldus, Surf. Coat. 3 (Waterborne Coat.) (1990), 19 98。

由于它们的高性能水平在涂料体系中极重要的含水、低助溶剂或极降低的VOC、双组分聚氨酯体系现在连同用于化学后交联的可水乳化聚异氰酸酯固化剂体系一起构成相应溶剂基体系的替代方案。

水基共聚物分散体和基于含全氟烷基的单体的乳液已已知一段时间。它们单独以及连同其他织物助剂一起用于赋予特别是织物和地毯水和油抵抗性，条件是全氟烷基为线性的且含至少 6 个碳原子。

多种乳化剂体系用于经由乳液聚合制备这些共聚物分散体和乳液，取决于所用乳化剂体系的性质，产物为阴离子或阳离子稳定的共聚物分散体和具有不同使用性能的乳液。

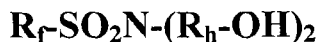
含全氟烷基的接枝共聚物的水分散体和它们作为水和油抵抗剂的用途已由专利文献中已知一段时间。

EP 0 452 774 A1 和 DE 34 07 362 A1 描述了一种制备烯属不饱和全氟烷基单体和非氟改性烯属不饱和单体的共聚物和/或接枝共聚物的水分散体的方法，其中所用接枝基为无乳化剂的聚氨酯水分散体。

DE 36 07 773 C2 描述了含全氟烷基配体且以水分散体形式使用，但使用外部乳化剂，或以在有机溶剂中的溶液(混合物)的形式仅用于修饰织物材料和皮革的聚氨酯。

含全氟烷基且意欲用于织物的油和水抵抗性修饰的聚氨酯还描述于专利 DE 14 68 295 A1、DE 17 94 356 A1、DE 33 19 368 A1、EP 0 103 752 A1、US 3,398,182 B1、US 3,484,281 B1 和 US 3,896,251 B1 中。然而，就施涂而言，这些化合物需要大量并显示与基质的不足粘附力。

WO 99/26 992 A1 描述了具有低表面能且固化以得到具有防污性能的硬、水和溶剂稳定的聚氨酯膜的含水、氟-和/或硅氧烷改性聚氨酯体系。那里权利要求包括如下两种全氟烷基组分：



(其中  $R_f$ =具有 1-20 个 C 原子的全氟烷基， $R_h$ =具有 1-20 个 C 原子的烷基) 和



其中  $R_f=C_4-C_6$  氟烷基， $R'_f=C_1-C_3$  氟烷基， $R=C_1-C_2$  烷基。

尤其用于油墨接收涂料的具有低表面能的水分散性磺基-聚氨酯或磺

基-聚脲组合物描述于 EP 0 717 057 B1 中, 其中疏水性片段包含聚硅氧烷片段或具有 6-12 个碳原子, 其中至少 4 个碳原子为完全氟代的饱和氟代脂族基团。

具有全氟烷基侧链的水分散性聚氨酯水分散体, 而不使用外部乳化剂, 描述于 EP 0 339 862 A1 中。那里所用的异氰酸酯反应性组分为通过聚丁二醇与氟化烯烃自由基加成得到的氟化多元醇(见 EP 0 260 846 B1)。然而, 产生的聚氨酯分散体始终具有 30 重量%以下的固体含量, 而且要求相当量的亲水性组分。干膜的表面能仍然总是  $>30$  达因  $\text{cm}^{-1}$ 。

欧洲专利 EP 1 478 707 B1 公开了用于防涂鴉和防污涂料的含水氟改性聚氨酯体系。它描述的体系基于具有氟化侧链的任选羟基-和/或氨基官能低聚-和/或聚氨酯作为基料组分, 和任选可水乳化聚异氰酸酯作为交联剂组分的水溶液或分散体。这些聚氨酯树脂在六阶段方法中制备, 特别使用含酸基团的组分、聚合多元醇组分、中和组分以及增链剂和链终止剂组分。此欧洲专利所述体系由于这一事实特别显著: 通过氟化侧基团存在于低聚或聚氨酯聚合物中, 这是基料组分抗水性的主要原因, 不导致具有盐基团的阴离子亲水化的提高。此外, 甚至具有非常低的氟含量, 固化的膜具有显著降低的表面能。在配制和未配制状态中, 这种含水氟改性单-或双组份聚氨酯体系可通常在建筑或工业领域中作为耐晒和耐化学品涂料体系用于矿物建筑材料的表面, 产生显著的防涂鴉和防污效力。

EP 1 136 278 A1 公开了具有氟侧链的聚氨酯树脂。那里所述树脂体系非常类似于前述例子所述的氟改性聚氨酯。然而, 显著区别在于它们不包括任何含酸基团的组分、任何聚合多元醇组分或任何中和增链剂和链终止剂组分。总之, 那里所述聚氨酯树脂在溶液中制备, 氟含量基于聚氨酯为 3-80 重量%。

特别关于官能化, 尤其是氟改性聚氨酯树脂的发展应用机会, 本发明提出的问题是提供进一步官能化的聚氨酯树脂, 其已具有改善的加工性能, 特别是关于矿物和非矿物表面上永久防油、防水和防污涂料的应用领域的进一步改善的性能范围。此外, 新聚氨酯树脂体系应具有良好使用性能, 并且应可考虑环境、经济和生理方面制备。

根据本发明,此问题已通过具有根据权利要求1的特征且包含如下组分的相应官能化聚氨酯树脂解决:

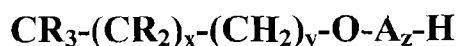
100.0-100.1 重量份具有如下合成组分的基料组分(I),其包含氟改性的阴离子和/或非离子和/或阳离子稳定的低聚氨基甲酸酯或聚氨酯分散体或溶液,聚合物结合的氟含量为0.01-10重量%,分子质量为10 000-1 000 000道尔顿,和0-25重量%游离氨基和/或0-25重量%游离羟基:

(i) 0.3-7.5 重量份氟改性(聚合)疏水化且疏油化组分(A),其聚合物结合的氟含量为0.5-90重量%,具有两个或更多个对异氰酸酯基团呈反应性的氨基和/或羟基和/或巯基,或两个或更多个对羟基呈反应性的异氰酸根合基团,且分子质量为250-25 000道尔顿,其包含:

(1) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物:5-95重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>),其包括如下通式的具有末端亚甲基(烃隔离物)的全氟烷基醇:



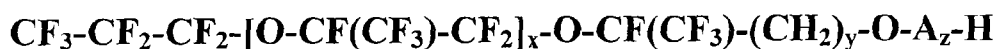
和/或



其中R相互独立地为H、F、CF<sub>3</sub>,

和/或

如下通式的六氟氧化丙烯(HFPO)低聚物醇:

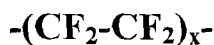


其中x为3-20, y为1-6, z为0-100,

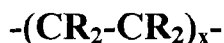
A=CR<sup>i</sup>R<sup>ii</sup>-CR<sup>iii</sup>R<sup>iv</sup>-O或(CR<sup>i</sup>R<sup>ii</sup>)<sub>a</sub>-O或CO-(CR<sup>i</sup>R<sup>ii</sup>)<sub>b</sub>-O, R<sup>i</sup>、R<sup>ii</sup>、R<sup>iii</sup>、R<sup>iv</sup>相互独立地为H、烷基、环烷基、芳基、具有1-25个C原子的任何有机基团; a、b为3-5,其中聚氧化烯结构单元A<sub>z</sub>包含任何所需氧化烯的均聚物、共聚物或嵌段共聚物,或包含聚氧亚烷基二醇或包含聚内酯,

和/或氟改性大单体或远整组分(A<sub>3</sub>),其聚合物结合的氟含量为1-99重

量%，分子质量为 100-10 000 道尔顿，在侧链和/或主链中末端和/或侧面和/或内部(intrachenal)包含如下结构单元：



和/或



和/或



和/或



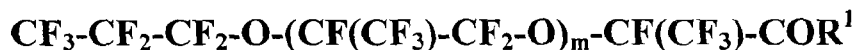
其每种情况下具有 1 个或多个反应性(环)脂族和/或芳族羟基和/或伯和/或仲氨基和/或巯基，75-5 重量%具有两个或更多个具有相似或不同反应性的(环)脂族和/或芳族异氰酸酯基团的二官能多异氰酸酯组分(C<sub>1</sub>)，和 75-5 重量%具有(环)脂族和/或芳族、伯或仲氨基和一个或多个(环)脂族和/或芳族羟基的氨基醇组分(A<sub>4</sub>)，和/或具有(环)脂族和/或芳族巯基和一个或多个(环)脂族和/或芳族羟基的巯基醇组分(A<sub>5</sub>)，其中在二异氰酸酯情况下，反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行，反应产物具有如下通式：



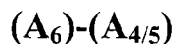
其中(A<sub>1/2/3</sub>)=去质子化组分(A<sub>1</sub>)和/或(A<sub>2</sub>)和/或(A<sub>3</sub>)，(A<sub>4/5</sub>)=去质子化组分(A<sub>4</sub>)和/或(A<sub>5</sub>)，(C<sub>1</sub>)=质子化组分(C<sub>1</sub>)，

和/或

(2) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物：5-95 重量%单官能六氟氧化丙烯组分(A<sub>6</sub>)与 95-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>)，其中组分(A<sub>6</sub>)包含如下通式的单官能六氟氧化丙烯低聚物：



其中  $m$  为 1-20,  $R^1 = F, OH, OMe, OEt$ ,  
其中  $HR^1$  的消去产生如下通式的加合物:

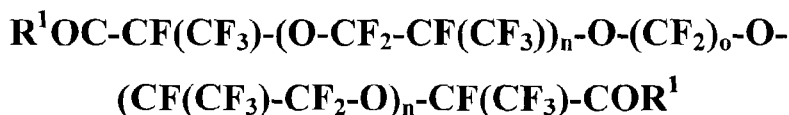


其中  $(A_6)$ =组分  $(A_6)$  的羰基

反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(3) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%二官能六氟氧化丙烯组分  $(A_7)$  与 95-5 重量%氨基醇组分  $(A_4)$  和/或巯基醇组分  $(A_5)$ , 其中组分  $(A_7)$  包含如下通式的二官能六氟氧化丙烯低聚物:



其中  $n$  为 1-10,  $o$  为 2-6,

其中  $HR^1$  的消去产生如下通式的加合物:



其中  $(A_7)$ =组分  $(A_7)$  的羰基

反应优选以 1:2 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

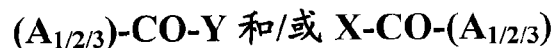
(4) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分  $(A_1)$  和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分  $(A_2)$  和/或氟改性大单体或远螯组分  $(A_3)$ , 75-5 重量%如下通式的羰基组分  $(A_8)$ :



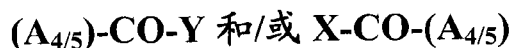
其中  $X, Y = F, Cl, Br, I, CCl_3, R^2, OR^2, R^2$ =烷基、环烷基、芳基、具有 1-25 个 C 原子、0-10 个 N 原子和 0-10 个 O 原子的任何有机基团,

和 75-5 重量%氨基醇组分  $(A_4)$  和/或巯基醇组分  $(A_5)$ ,

其中第一阶段中 HX 和/或 HY 的消去产生如下通式的加合物:



和/或

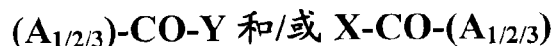


第二阶段中 HX 和/或 HY 的消去产生如下通式的加合物:



其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,  
或

5-95 重量%如下通式的预制备加合物:

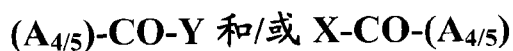


与 95-5 重量%氨基醇组分( $A_4$ )和/或巯基醇组分( $A_5$ )的反应产物,其中 HX  
和/或 HY 的消去产生如下通式的加合物:



其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,  
或

5-95 重量%如下通式的预制备加合物:



与 95-5 重量%(全)氟烷基醇组分( $A_1$ )和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分( $A_2$ )  
和/或氟改性大单体或远螯组分( $A_3$ )的反应产物,其中 HX 和/或 HY 的  
消去产生如下通式的加合物:



其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,  
和/或

(5) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或氟改性大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>), 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>)与 75-5 重量%官能度为 3 或更大的多异氰酸酯组分(C<sub>2</sub>), 其中在三异氰酸酯的情况下, 反应优选以 2:1:1 或 1:2:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(6) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或氟改性大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 50-5 重量%单官能聚亚烷基二醇组分(A<sub>9</sub>)和/或单官能聚氧亚烷基胺组分(A<sub>10</sub>)与 50-5 重量%官能度为 3 或更大的多异氰酸酯组分(C<sub>2</sub>), 其中在三异氰酸酯的情况下, 反应优选以 1:1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

其中组分(A<sub>9</sub>)和/或(A<sub>10</sub>)包括具有 25-99 重量%氧化乙烯和 0-74 重量%如下通式具有 3-25 个 C 原子的其他氧化烯的单羟基官能聚乙二醇和/或聚(乙二醇-嵌段-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-共-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-无规-聚亚烷基二醇):



其中  $z'=5-150$ ,  $R^3$ =烷基、环烷基、芳基、具有 1-25 个 C 原子的任何有机基团,

和/或

具有 25-99 重量%氧化乙烯和 0-74 重量%如下通式具有 3-25 个 C 原子的其他氧化烯的单氨基官能聚乙二醇和/或聚(乙二醇-嵌段-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-共-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-无规-聚亚烷基二醇):



和/或

(7) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或氟改性大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>), 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>)与 75-5 重量%包含氰尿酸氯或 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的三嗪组分(A<sub>11</sub>), 其中反应优选以 2:1:1 或 1:2:1 的摩尔比以任何所需方式进行, 和/或

(8) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或氟改性大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 50-5 重量%单官能聚亚烷基二醇组分(A<sub>9</sub>)和/或单官能聚氧亚烷基胺组分(A<sub>10</sub>)与 50-5 重量%包含氰尿酸氯或 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的三嗪组分(A<sub>11</sub>), 其中反应优选以 1:1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行, 和/或

(9) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或氟改性大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 50-5 重量%羟基羧酸组分(A<sub>12</sub>)和 50-5 重量%官能度为 3 或更大的多异氰酸酯组分(C<sub>2</sub>), 其中组分(A<sub>12</sub>)包括具有 1 个和/或 2 个多异氰酸酯反应性羟基和多异氰酸酯惰性羧基的单羟基羧酸和/或二羟基羧酸, 其中在三异氰酸酯的情况下, 反应优选以 1:1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(10) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或氟改性大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 50-5 重量% NCN 组分(A<sub>13</sub>)和 50-5 重量%官能度为 3 或更大的多异氰酸酯组分(C<sub>2</sub>), 其中组分(A<sub>13</sub>)包括具有多异氰酸酯反应性和 NH-酸性氨基的氨脒, 其中在三异氰酸酯的情况下, 反应优选以 1:1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

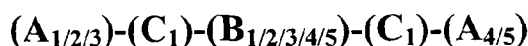
(11) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或氟改性大单体或远整组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 50-5 重量%羟基羧酸组分(A<sub>12</sub>)和 50-5 重量%包含氰尿酸氯或 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的三嗪组分(A<sub>11</sub>), 其中组分(A<sub>12</sub>)包括具有 1 个和/或 2 个多异氰酸酯反应性羟基和多异氰酸酯惰性羧基的单羟基羧酸和/或二羟基羧酸, 其中反应优选以 1:1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(12) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或氟改性大单体或远整组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 50-5 重量% NCN 组分(A<sub>12</sub>)和 50-5 重量%包含氰尿酸氯或 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的三嗪组分(A<sub>11</sub>), 其中反应优选以 1:1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行, 其中组分(A<sub>12</sub>) 包括具有多异氰酸酯反应性和 NH-酸性氨基的氨脒,

和/或

(13) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或氟改性大单体或远整组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 50-5 重量%低分子质量多元醇组分(B<sub>1</sub>)和/或可阴离子改性的疏水改性低分子质量多元醇组分(B<sub>2</sub>)和/或可阳离子改性多元醇组分(B<sub>3</sub>)和/或非离子亲水聚合多元醇组分(B<sub>4</sub>), 和/或高分子质量(聚合)多元醇组分(B<sub>5</sub>), 和 50-5 重量% 二官能多异氰酸酯组分(C<sub>1</sub>), 其中反应优选以 1:1:1:2 的摩尔比以任何所需方式进行, 反应产物具有通式:



其中(B<sub>1/2/3/4/5</sub>)=去质子化组分(B<sub>1</sub>)和/或(B<sub>2</sub>)和/或(B<sub>3</sub>)和/或(B<sub>4</sub>)和/或

(B<sub>5</sub>),

和/或

(14) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-75 重量%(全) 氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远整组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 50-5 重量%多官能聚亚烷基二醇组分(A<sub>14</sub>)和/或多官能聚氧亚烷基胺组分(A<sub>15</sub>)和 50-5 重量%二官能多异氰酸酯组分(C<sub>1</sub>), 其中组分(A<sub>14</sub>)和/或(A<sub>15</sub>)包括具有 25-99 重量%氧化乙烯和 0-74 重量%如下通式具有 3-25 个 C 原子的其他氧化烯的多羟基官能聚乙二醇和/或聚(乙二醇-嵌段-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-共-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-无规-聚亚烷基二醇):



其中 z'' 为 2-6, R<sup>4</sup>=烷基、环烷基、芳基、具有 1-25 个 C 原子的任何有机基团,

和/或

具有 25-99 重量%氧化乙烯和 0-74 重量%如下通式具有 3-25 个 C 原子的其他氧化烯的多氨基官能聚乙二醇和/或聚(乙二醇-嵌段-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-共-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-无规-聚亚烷基二醇):



其中在二官能聚亚烷基二醇和/或聚氧亚烷基胺的情况下, 反应优选以 1:1:1:2 的摩尔比以任何所需方式进行, 反应产物具有通式:



其中(A<sub>14/15</sub>)=去质子化组分(A<sub>14</sub>)和/或(A<sub>15</sub>),

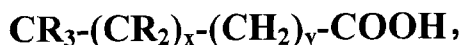
和/或

(15) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(全) 氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或

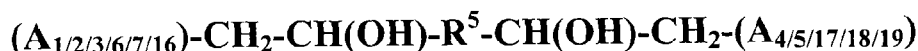
远螯组分(A<sub>3</sub>)和/或 R<sup>1</sup>=OH 的六氟氧化丙烯组分(A<sub>6</sub>)和/或 R<sup>1</sup>=OH 的六氟氧化丙烯组分(A<sub>7</sub>)和/或如下通式(全)氟烷基链烷羧酸组分(A<sub>16</sub>):



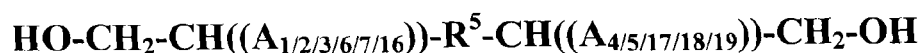
和/或



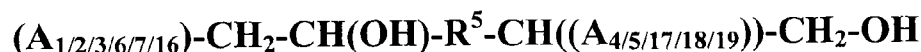
75-5 重量%具有 1 个或多个羟基的脂肪醇组分(A<sub>17</sub>)和/或具有 1 个或多个氨基的(不)饱和脂肪胺组分(A<sub>18</sub>)和/或具有 1 个或多个羧基的脂肪酸组分(A<sub>19</sub>)的氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 75-5 重量%具有两个或更多个环氧基团的环氧化物组分(A<sub>20</sub>), 其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行, 反应产物具有通式:



和/或



和/或



和/或



其中(A<sub>1/2/3/6/7/16</sub>)=去质子化组分(A<sub>6</sub>)和/或(A<sub>7</sub>)和/或(A<sub>16</sub>), (A<sub>4/5/17/18/19</sub>)=去质子化组分(A<sub>17</sub>)和/或(A<sub>18</sub>)和/或(A<sub>19</sub>), R<sup>5</sup>=烷基、环烷基、芳基、具有 2-50 个 C 原子和 0-25 个 O 原子和 0-25 个 N 原子的任何有机基团,

和/或

(16) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>), 75-5 重量%用脲二酮基团改性的多异氰酸酯组分(C<sub>3</sub>), 和 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 其中反应优选以

2:1:2 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(17) 如下组分的具有两个或更多个异氰酸酯基团的反应产物: 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>), 和 95-5 重量%官能度为 3 或更大的多异氰酸酯组分(C<sub>2</sub>), 其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(18) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>), 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 和 75-5 重量%用磺酸钠基团改性的多异氰酸酯组分(C<sub>4</sub>), 其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(19) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>), 75-5 重量%用不饱和基团改性的单异氰酸酯组分(C<sub>5</sub>), 和 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(20) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>), 75-5 重量%用酯基团改性的单异氰酸酯组分(C<sub>6</sub>), 和 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(21) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>), 75-5 重量%二官能多异氰酸酯组分(C<sub>1</sub>), 75-5 重量%具有 2 个或更多个羟基的羟基官能(不)饱和甘油三酸酯组分(A<sub>21</sub>), 其

中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行，  
和/或

(22) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物：5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远整组分(A<sub>3</sub>)，和 95-5 重量%具有 1 个或多个羟基和/或 1 个或多个环氧基的羟基-和环氧基官能(不)饱和甘油三酸脂(A<sub>22</sub>)组分，其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行，

和/或

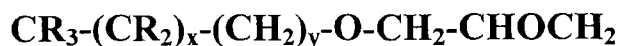
(23) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物：5-95 重量%如下通式的(全)氟烷基氧化烯组分(A<sub>23</sub>):



和/或



和/或



和 95-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>)，其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行，

和/或

(24) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物：5-95 重量%(全)氟烷基氧化烯组分(A<sub>23</sub>)，和 95-5 重量%增链剂或链终止剂组分(E)，以任何所需方式，在具有伯氨基的单胺的情况下，反应优选以 2:1 的摩尔比进行，在具有两个伯氨基的二胺的情况下，反应优选以 4:1 的摩尔比进行，在具有伯氨基和仲氨基的二胺的情况下，反应优选以 3:1 的摩尔比进行，在具有伯氨基和仲氨基的二胺的情况下，反应优选以 2:1 的摩尔比进行，

和/或

(25) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物：5-95 重量%(全)氟烷基氧化烯组分(A<sub>23</sub>)，75-5 重量%二官能多异氰酸酯组分(C<sub>1</sub>)，和

75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 其中形成噁唑烷酮结构, 反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(26) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>), 和 95-5 重量%具有 1 个或多个羟基和/或 1 个或多个环氧基的羟基官能环氧化物组分(A<sub>24</sub>)和/或具有 1 个或多个羟基和/或 1 个或多个氧杂环丁烷基团的羟基官能氧杂环丁烷组分(A<sub>25</sub>), 其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(27) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>), 和 95-5 重量%具有 1 个或多个羟基和/或 1 个或多个环氧基的羟基官能环丙烷组分(A<sub>26</sub>)和/或具有 1 个或多个羟基和/或 1 个或多个氧杂环丁烷基团的羟基官能环丁烷组分(A<sub>27</sub>), 其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(28) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量%二官能多异氰酸酯组分(C<sub>1</sub>), 50-5 重量%羟基官能内酯组分(A<sub>28</sub>), 和 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 其中反应优选以 1:1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(29) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%氟改性(甲基)丙烯酸酯组分(A<sub>29</sub>)和 95-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

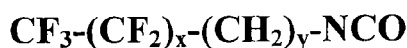
和/或

(30) 如下组分的具有 1 个或多个伯和/或仲氨基和/或 1 个或多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基

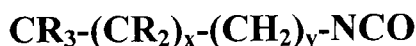
胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远整组分(A<sub>3</sub>), 75-5 重量%具有对异氰酸酯基团呈反应性的伯或仲氨基或具有对异氰酸酯基团呈反应性的羟基和具有 1 个或多个是封锁的(blocked)和/或对异氰酸酯基团呈潜在反应性的羟基和/或伯和/或仲氨基的潜固化组分(A<sub>30</sub>), 和 75-5 重量%水, 其中首先所有组分(A<sub>1</sub>)和/或(A<sub>2</sub>)和/或(A<sub>3</sub>)和(A<sub>30</sub>)在第一阶段中反应, 来自第一阶段的加合物与水在第二阶段中反应, 在第三个阶段中除去释放的任何分裂产物, 其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

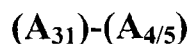
(31) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%如下通式的(全)氟烷基亚烷基异氰酸酯组分(A<sub>31</sub>):



和/或



和 95-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 得到如下通式的加合物:

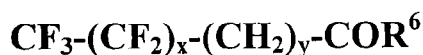


其中(A<sub>31</sub>)=质子化组分(A<sub>31</sub>),

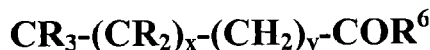
反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(32) 如下组分的具有两个或更多个羟基的反应产物: 5-95 重量%如下通式的(全)氟烷基链烷羧酸衍生物组分(A<sub>32</sub>):



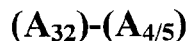
和/或



其中 R<sup>6</sup>=Cl、OMe、OEt,

和 95-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 消去 HR<sup>6</sup>得到如

下通式的加合物:



其中(A<sub>32</sub>)=组分(A<sub>32</sub>)的羰基,

其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(33) 根据变化方案(1)、(5)、(6)、(9)、(10)、(13)、(14)、(16)-(22)的反应产物, 其中(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>)由(全)氟烷基链烷羧酸组分(A<sub>32</sub>)代替, 消去 CO<sub>2</sub> 得到酰胺结构,

和/或

(34) 根据变化方案(1)-(16)和(18)-(33)的具有 2 个或多个羟基的烷氧基化反应产物, 其中烷氧基化反应产物具有如下通式:



其中(U)=去质子化反应产物(1)-(16)和(18)-(33),

和/或

(35) 具有 1 个或多个氨基和/或羟基和/或异氰酸根合和/或巯基和 1 个或多个如下通式全氟烷基的多面低聚倍半硅氧烷(polysilasesquioxane)组分(A<sub>33</sub>):



其中  $0 < u < 1$ ,  $0 < v < 1$ ,  $0 < w < 1$ ,  $u + v + w = 1$ ,  $p = 4, 6, 8, 10, 12$ , R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup> 相互独立地为具有 1-250 个 C 原子和 1-50 N 和/或 0-50 个 O 和/或 3-100 个 F 和/或 0-50 个 Si 和/或 0-50 个 S 原子的任何无机和/或有机和任选聚合基团,

(ii) 0.1-2.5 重量份至少一种低分子质量多元醇组分(B<sub>1</sub>), 其具有 2 个或多个对异氰酸酯基团呈反应性的羟基且分子质量为 62-499 道尔顿,

(iii) 0-2.5 重量份至少一种疏水改性低分子质量多元醇组分(B<sub>2</sub>), 其具有 2

个或更多个对异氰酸酯基团呈反应性的羟基且分子质量为 118-750 道尔顿，在主链和/或侧链中包含结构单元：



其中  $k \geq 8$ ,

- (iv) 0-2.5 重量份至少一种可阴离子改性和/或可阳离子改性多元醇组分(B<sub>3</sub>)，其具有 1 个或多个可借助碱部分或完全转化成羧酸根和/或磷酸根和/或磺酸根基团或已以羧酸根和/或磷酸根和/或磺酸根基团的形式存在的惰性羧酸和/或磷酸和/或磺酸基团，和/或具有 1 个或多个可借助酸转化成铵基团或已以铵基团的形式存在的叔氨基，以及具有 2 个或多个对异氰酸酯基团呈反应性的羟基，且分子质量为 104-499 道尔顿，
- (v) 0.1-2.5 重量份至少一种非离子亲水聚合多元醇组分(B<sub>4</sub>)，其具有 2 个或多个对异氰酸酯基团呈反应性的羟基，且分子质量为 500-5000 道尔顿，
- (vi) 1.0-25 重量份至少一种高分子质量(聚合)多元醇组分(B<sub>5</sub>)，其具有 1 个或多个对异氰酸酯基团呈反应性的羟基，且分子质量为 500-10 000 道尔顿，
- (vii) 1.0-25 重量份至少一种多异氰酸酯组分(C)，其包含具有 2 个或多个反应性(环)脂族和/或芳族异氰酸酯基团的多异氰酸酯和/或多异氰酸酯衍生物和/或多异氰酸酯同系物，且分子质量为 100-5000 道尔顿，
- (viii) 0.1-2.5 重量份至少一种中和组分(D)，其包含无机和/或有机碱和/或酸，
- (ix) 0.1-2.5 重量份至少一种(聚合)增链剂和/或链终止剂组分(E)，其具有 1 个或多个对异氰酸酯基团呈反应性的伯和/或仲(环)脂族和/或芳族氨基，和/或具有 1 个或多个对异氰酸酯基团呈反应性的羟基，且分子质量为 60-5000 道尔顿，
- (x) 0-2.5 重量份至少一种反应性纳米粒子组分(F)，其包含初级粒子和/或聚集体和/或附聚物形式的无机和/或有机纳米粒子或纳米复合体，其中纳米粒子任选用反应性氨基和/或羟基和/或巯基和/或异氰酸根合和/或环氧基和/或甲基丙烯酰基和/或通式  $-\text{Si}(\text{OR}^1)_{3-x}\text{R}^2_x$  的硅烷基团疏水化和/或

掺杂和/或涂覆和表面改性,

(xi) 0-100 重量份至少一种溶剂组分(G), 其包含高沸点和/或低沸点有机溶剂,

(xii) 0-0.1 重量份至少一种催化剂组分(H),

(xiii) 97.3-100.0 重量份水(I),

0-50 重量份至少一种固化组分(II), 其包含具有 2 个或更多个反应性(环)脂族和/或芳族异氰酸酯基团的多异氰酸酯和/或多异氰酸酯衍生物和/或多异氰酸酯类似物, 或碳二亚胺交联剂, 且分子质量为 100-5000 道尔顿, 和 0-300.0 重量份配制组分(III)。

新聚氨酯树脂的特征基本上在于包括的基料组分(I)以及固化组分(II)。这里规定基料组分(I)基于合成组分(i)-(xiii)的组合, 其中合成组分(i)包含导致疏水化且疏油化组分(A)的反应产物。涉及的其他合成组分包含至少一种多元醇组分(B<sub>1</sub>-B<sub>5</sub>)、多异氰酸酯(C)、中和组分(D)、增链剂组分(E)、纳米粒子组分(F)、溶剂组分(G)、催化剂组分(H)和水。在这一点上注意每个给出的配方表示所要求的聚氨酯树脂内最接近于实际情形的理想描述。

在实践中令人惊讶地出现新官能聚氨酯树脂的改善的, 特别是更均匀的侧链分布显著, 这在所述应用领域方面中的改善经济中直接表明。此外, 在分散体的制备中, 副产物显著更少, 并且在产生混合物的情况下, 本发明聚氨酯树脂具有更特别改善的相容性。就任选疏水改性和低分子质量多元醇组分(B<sub>2</sub>)而言, 更特别出现许多所述积极效果。总之, 相对于现有技术, 新聚氨酯树脂体系取得进一步改善的性能, 其不可料想地基于现有, 尤其是氟改性聚氨酯树脂的多样性。

作为适合(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>), 可例如使用 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛-1-醇, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸-1-醇, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-二十一氟十二-1-醇, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-二十五氟十四-1-醇, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-二十九氟十六-1-醇, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-十二氟庚-1-醇, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-十六氟壬-1-醇,

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12- 二十氟十一-1-醇，  
 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14-二十四氟十三-1-醇，  
 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16-二十八氟  
 十五-1-醇，由全氟烷基乙醇混合物组成的来自 Clariant GmbH 的商品  
 Fluowet<sup>®</sup> EA 600、Fluowet<sup>®</sup> EA 800、Fluowet<sup>®</sup> EA 093、Fluowet<sup>®</sup> EA 612、  
 Fluowet<sup>®</sup> EA 612 N、Fluowet<sup>®</sup> EA 812 AC、Fluowet<sup>®</sup> EA 812 IW、Fluowet<sup>®</sup>  
 EA 812 EP、Fluowet<sup>®</sup> EA 6/1020、Fluowet<sup>®</sup> PA，由乙氧基化全氟烷基乙  
 醇混合物组成的 Fluowet<sup>®</sup> OTL、Fluowet<sup>®</sup> OTN，来自 Daikin Industries,  
 Ltd.的商品 A-1620、A-1630、A-1660、A-1820、A-1830、A-1860、A-2020、  
 A-3620、A-3820、A-5610、A-5810，来自 Du Pont de Nemours 的由全氟  
 烷基乙醇混合物组成的商品 Zonyl<sup>®</sup> BA、Zonyl<sup>®</sup> BA L、Zonyl<sup>®</sup> BA LD、  
 Foralkyl<sup>®</sup> EOH-6N LW，由乙氧基化全氟烷基乙醇混合物组成的 Zonyl<sup>®</sup>  
 OTL、Zonyl<sup>®</sup> OTN，Zonyl<sup>®</sup> FSH、Zonyl<sup>®</sup> FSO、Zonyl<sup>®</sup> FSN、Zonyl<sup>®</sup>  
 FS-300、Zonyl<sup>®</sup> FSN-100、Zonyl<sup>®</sup> FSO-100，来自 Du Pont de Nemours 的  
 由六氟氧化丙烯(HFPO)低聚物/醇混合物组成的商品 Krytox<sup>®</sup>，或其适合的  
 组合。优选使用具有 30-49.9 重量% 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛-1-醇  
 和 30-49.9 重量%3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸-1-醇的全氟烷  
 基乙醇混合物，例如商品 Fluowet<sup>®</sup> EA 612 和 Fluowet<sup>®</sup> EA 812。还适合的  
 有来自 Daikin Industries, Ltd.的商品 A-1620 和 A-1820。

作为适合的(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)，可例如使用  
 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛胺，3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七  
 氟癸胺，3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-二十一氟十二胺，  
 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-二十五氟十四胺，  
 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16- 二十  
 九氟十六胺，1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6- 十三氟-8-碘辛烷、  
 1,1,1-2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8- 十七氟-10-碘癸烷、  
 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10- 二十一氟-12-碘十二烷、  
 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12-二十五氟-14-碘十四烷、  
 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14- 二十九氟

-16-碘十六烷的反应产物，来自 Clariant GmbH 的由全氟烷基碘混合物组成的商品 Fluowet<sup>®</sup> I 600、Fluowet<sup>®</sup> I 800、Fluowet<sup>®</sup> I 612、Fluowet<sup>®</sup> I 812、Fluowet<sup>®</sup> I 6/1020、Fluowet<sup>®</sup> I 1020，由全氟烷基乙基碘混合物组成的 Fluowet<sup>®</sup> EI 600、Fluowet<sup>®</sup> EI 800、Fluowet<sup>®</sup> EI 812、Fluowet<sup>®</sup> EI 6/1020，和适合的胺化试剂，和来自 Daikin Industries, Ltd. 的商品 U-1610、U-1710、U-1810，或其适合的组合。优选具有 30-49.9 重量%3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛胺和 30-49.9 重量%3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸胺的全氟烷基乙醇混合物。

适用作氟改性大单体或远整物组分 (A<sub>3</sub>) 的例如有 4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基) 苄醇，4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基) 苄醇，4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛硫基) 酚，4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸硫基) 酚，4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-十三氟壬基氧基) 苄醇，4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-十七氟十一烷基氧基) 苄醇，4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基) 苄胺，4-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基) 苄胺，3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛烷-1-硫醇，3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸烷-1-硫醇，3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-二十一氟十二烷-1-硫醇，3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-十二五氟十四烷-1-硫醇，3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-二十九氟十六烷-1-硫醇，基于四氟乙烯和(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的羟基官能共聚物如来自 Daikin Industries, Ltd. 的商品 Zeffle<sup>®</sup> GK-500、GK-510、GK 550，或其适合的组合。

根据本发明，优选基于乙醇胺和/或 N-甲基乙醇胺和/或二乙醇胺和/或二异丙醇胺作为组分 (A<sub>4</sub>) 的聚氨酯树脂。然而，具有适合性的还有 3-((2-羟基乙基)氨基)-1-丙醇、三(羟基甲基)氨基甲烷或三羟甲基甲基胺、2(3)(4)-

吡啶甲醇、氨基糖类如半乳糖胺、葡糖胺、葡萄糖胺、神经氨酸或其适合的组合。

适合的巯基醇组分(A<sub>5</sub>)的实例包括 2-巯基乙醇、3-巯基-1-丙醇、1-巯基-2-丙醇、4-巯基-1-丁醇、4-巯基-2-丁醇、硫甘油、2-巯基乙胺或其适合的组合，其中 2-巯基乙醇和/或硫甘油为优选的合成组分(A<sub>5</sub>)。

来自 Dyneon GmbH & Co. KG 的单官能聚六氟氧化丙烯酸、聚六氟氧化丙烯酸氟化物、聚六氟氧化丙烯酸甲基酯或其适合的组合代表适合的单官能六氟氧化丙烯酸组分(A<sub>6</sub>)。

关于二官能六氟氧化丙烯酸组分(A<sub>7</sub>)，PU 树脂可例如基于来自 Dyneon GmbH & Co. KG 的二官能聚六氟氧化丙烯酸、聚六氟氧化丙烯酸氟化物、聚六氟氧化丙烯酸甲基酯或其适合的组合。

适合的羰基组分(A<sub>8</sub>)的实例包括光气、双光气、三光气，脂族和/或芳族氯甲酸酯如氯甲酸甲酯、氯甲酸乙酯、氯甲酸异丙酯、氯甲酸苯基酯，脂族和/或芳族碳酸酯如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二异丙酯、碳酸二苯基酯或其适合的组合，其中优选光气、氯甲酸乙酯和碳酸二乙酯。作为适合的羰基组分(A<sub>8</sub>)，可额外例如使用组分(A<sub>8</sub>)与组分(A<sub>1</sub>)和/或(A<sub>2</sub>)和/或(A<sub>3</sub>)的预制备加合物，或组分(A<sub>8</sub>)与组分(A<sub>4</sub>)和/或(A<sub>5</sub>)的预制备加合物，或其适合的组合。应特别使用组分(A<sub>1</sub>)和/或(A<sub>2</sub>)和/或(A<sub>3</sub>)的氯甲酸酯和/或光气衍生物。

适合的单官能聚亚烷基二醇组分(A<sub>9</sub>)的实例包括来自 Clariant GmbH 的由单官能甲基-聚乙二醇组成的商品 M 250、M 350、M 350 PU、M 500、M 500 PU、M 750、M 1100、M 2000 S、M 2000 FL、M 5000 S、M 5000 FL，由单官能丁基-聚(氧化乙烯-无规-氧化丙烯)组成的 B11/50、B11/70、B11/100、B11/150、B11/150 K、B11/300、B11/700，来自 Degussa AG 的由单官能甲基-聚(氧化乙烯-嵌段/共-氧化丙烯)组成的商品 LA-B 729，或其适合的组合。

作为单官能聚氧亚烷基胺组分(A<sub>10</sub>)，可例如使用来自 Huntsman Corporation 的由基于氧化乙烯和氧化丙烯的单官能聚氧亚烷基胺组成的商品 JEFFAMINE<sup>®</sup> XTJ-505 (M-600)、JEFFAMINE<sup>®</sup> XTJ-506 (M-1000)、

JEFFAMINE<sup>®</sup> XTJ-507 (M-2005)、JEFFAMINE<sup>®</sup> M-2070, 或其适合的组合。

来自 Degussa AG 的氰尿酸或 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪, 或具有适合取代方式和足够反应性的其他 1,3,5-三嗪, 或其适合的组合适用作三嗪组分(A<sub>11</sub>)。

适合作为本发明 PU 树脂的羟基羧酸组分(A<sub>12</sub>)的例如有 2-羟基甲基-3-羟基丙酸或二羟甲基乙酸、2-羟基甲基-2-甲基-3-羟基丙酸或二羟甲基丙酸(DMPA)、2-羟基甲基-2-乙基-3-羟基丙酸或二羟甲基丁酸、2-羟基甲基-2-丙基-3-羟基丙酸或二羟甲基戊酸、羟基新戊酸(HPA)、柠檬酸、酒石酸或其适合的组合。如果需要的话, 也可使用氨基-官能和任选羟基-官能羧酸如 2-羟基乙酸或氨基-和/或羟基官能磺酸如 2-氨基乙酸、三(羟基甲基)甲基-3-氨基丙烷磺酸或其适合的组合。

作为 NCN 组分(A<sub>13</sub>), 可例如使用来自 Degussa AG 的氨脒或氨基化氰或具有适合取代方式和足够 NH 酸度的其他 NCN 化合物, 或其适合的组合。

在本发明上下文中, 适合的多官能聚亚烷基二醇组分(A<sub>14</sub>)的代表例如有来自 Clariant GmbH 的由二官能聚乙二醇组成的商品 200、200 G、300、300 G、400、400 G、600、600 A、600 PU、900、1000、1000 WA、1500 S、1500 FL、1500 PS、2000 S、2000 FL、3000 S、3000 P、3000 FL、3350 S、3350 P、3350 FL、3350 PS、3350 PT、4000 S、4000 P、4000 FL、4000 PS、4000 PF、5000 FL、6000 S、6000 P、6000 PS、6000 FL、6000 PF、8000 S、8000 P、8000 FL、8000 PF、10000 S、10000 P、12000 S、12000 P、20000 S、20000 P、20000 SR、20000 SRU、35000 S, 由二官能聚(氧化乙烯-嵌段-氧化丙烯-嵌段-氧化乙烯)组成的 PR 300、PR 450、PR 600、PR 1000、PR 1000 PU、VPO 1962, 由二官能聚(氧化乙烯-无规-氧化丙烯)组成的 D21/150、D21/300、D21/700, 由四官能聚(氧化乙烯-无规-氧化丙烯)组成的 P41/200 K、P41/300、P41/3000、P41/120000, 或其适合的组合。

作为适合的多官能聚氧亚烷基胺组分(A<sub>15</sub>), 可例如使用来自 Huntsman Corporation 的由基于氧化乙烯和氧化丙烯的二官能聚氧亚烷

基胺组成的商品 JEFFAMINE<sup>®</sup> HK-511 (XTJ-511)、JEFFAMINE<sup>®</sup> XTJ-500 (ED-600)、JEFFAMINE<sup>®</sup> XTJ-502 (ED-2003), 或其适合的组合。

对于本发明 PU 树脂, 适合作为(全)氟烷基链烷羧酸组分(A<sub>16</sub>)的例如有十三氟庚酸、十五氟辛酸、十七氟壬酸、十九氟癸酸、二十一氟癸酸、来自 Industries, Ltd. 的商品 C-1600、C-1700、C-1800、C-1900、C-2000、C-5600、C-5800, 或其适合的组合。

典型(不)饱和脂肪醇组分(A<sub>17</sub>)的代表例如有饱和脂肪醇如己-1-醇或己醇、庚-1-醇或庚醇、辛-1-醇或辛醇、壬-1-醇或壬醇、癸-1-醇或癸醇、十一-1-醇、十二-1-醇或月桂醇、十三-1-醇、十四-1-醇或肉豆蔻醇、十五-1-醇、十六-1-醇或鲸蜡醇、十七-1-醇或十七醇、十八-1-醇或硬脂醇、十九-1-醇、二十-1-醇或花生醇、二十一-1-醇、二十二-1-醇或山萘醇、二十三-1-醇、二十四-1-醇或二十四醇、二十五-1-醇、二十六-1-醇或蜡醇、二十七-1-醇、二十八-1-醇或褐煤醇、二十九-1-醇、三十-1-醇或蜂花醇、三十一-1-醇或三十一醇、三十二-1-醇或虫胶蜡醇、三十三-1-醇、三十四-1-醇或 geddyl 醇, 饱和格尔伯特(Guerbet)醇如 2-甲基戊-1-醇、2-乙基己-1-醇、2-丙基庚-1-醇、2-丁基辛-1-醇、2-戊基壬-1-醇、2-己基癸-1-醇、2-庚基十一-1-醇、2-辛基十二-1-醇、2-壬基十三-1-醇、2-癸基十四-1-醇、2-十一烷基十五-1-醇、2-十二烷基十六-1-醇、2-十三烷基十七-1-醇、2-十四烷基十八-1-醇、2-十五烷基十九-1-醇、2-十六烷基二十-1-醇、2-十七烷基二十一-1-醇、2-十八烷基二十二-1-醇、2-十九烷基二十三-1-醇、2-二十烷基二十四-1-醇, 不饱和脂肪醇如 10-十一烯-1-醇、Z-9-十八烯-1-醇或油醇、E-9-十八烯-1-醇或反十八烯醇、Z,Z-9,12-十八二烯-1-醇或亚油醇(linoleyl alcohol)、Z,Z,Z-9,12,15-十八三烯-1-醇或亚麻醇(linolenyl alcohol)、Z-13-二十二烯-1-醇或瓢儿菜醇、E-13-二十二烯-1-醇或巴西烯醇或其适合的组合。

关于脂肪胺组分(A<sub>18</sub>), 可例如使用饱和伯胺如辛胺、癸胺、十二胺、十四胺、十六胺、十八胺、二十胺、二十二胺, 饱和仲胺如二辛胺、二癸胺、二十二胺、二十四胺、二十六胺、二十八胺或其适合的组合。

作为脂肪酸组分(A<sub>19</sub>), 所述 PU 树脂可例如包含饱和脂肪酸如己酸或己酸、庚酸或庚酸、辛酸或辛酸、壬酸或壬酸、癸酸或癸酸、十一烷酸、

十二烷酸或月桂酸、十三烷酸、十四烷酸或肉豆蔻酸、十五烷酸、十六烷酸或棕榈酸、十七烷酸或十七酸、十八烷酸或硬脂酸、十九烷酸、二十烷酸或花生酸、二十二烷酸或山萹酸、二十四烷酸或二十四酸、二十六烷酸或蜡酸、二十八烷酸或褐煤酸、三十烷酸或蜂花酸，不饱和脂肪酸如 10-十一烯酸、Z-9-十四烯酸或肉豆蔻酸、Z-9-十六烯酸或棕榈油酸、Z-6-十八烯酸或岩芹酸、E-6-十八烯酸或反岩芹酸、Z-9-十八烯酸或油酸、E-9-十八烯酸或反油酸、Z,Z-9,12-十八碳二烯酸或亚油酸、E,E-9,12-十八碳二烯酸或反亚油酸、Z,Z,Z-9,12,15-十八碳三烯酸或亚麻酸、E,E,E-9,12,15-十八碳三烯酸或反亚麻酸、Z,E,E-9,11,13-十八碳三烯酸或  $\alpha$ -桐酸、E,E,E-9,11,13-十八碳三烯酸或  $\beta$ -桐酸、Z-9-二十碳烯酸或顺二十碳烯酸、5,8,11,14-二十碳四烯酸或花生四烯酸、Z-13-二十二烯酸或芥酸、E-13-二十二烯酸或巴西烯酸、4,8,12,15,19-二十二碳五烯酸或鳕鱼酸，基于甘油三酸脂的(精制)脂肪酸混合物，或其适合的组合。

适合的环氧化物组分(A<sub>20</sub>)的实例例如包括双酚 A 二缩水甘油醚和它的更高同系物和异构体、双酚 F 二缩水甘油醚和它的更高同系物和异构体、氢化双酚 A 二缩水甘油醚和它的更高同系物和异构体、氢化双酚 F 二缩水甘油醚和它的更高同系物和异构体、甲酚-酚醛树脂缩水甘油醚、苯酚酚醛树脂缩水甘油醚、丁烷-1,4-二醇二缩水甘油醚、1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、己烷-1,6-二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、季戊四醇四缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、聚亚甲基二醇二缩水甘油醚、三缩水甘油基异氰尿酸酯、三羟甲基丙烷二缩水甘油醚、来自 UPPC AG 的商品 Polypox<sup>®</sup> E 064、E 150、E 152、E 221、E 227、E 237、E 253、E 254、E 260、E 270、E 270/700、E 270/500、E 280、E 280/700、E 280/500、E 375、E 395、E 403、E 411、E 442、E 492、E 630(环氧树脂(无溶剂))、E 2400/75、E 2401.80、E 1001x75(环氧树脂(含溶剂))、E 260 W、E 2500/60 W (环氧树脂(对于含水体系))、R 3、R 6、R 7、R 9、R 11、R 12、R 14、R 16、R 17、R 18、R 19、R 20、R 24 (缩水甘油醚)，或其适合的组合。

适合的(不)饱和甘油三酸脂组分(A<sub>21</sub>)例如为甘油和具有 1-3 个碳原子

的(不)饱和和任选羟基官能脂肪酸的单-和/或二-和/或三酯,甘油和具有 1-3 个碳原子的(不)饱和和任选羟基官能脂肪酸的(部分)环氧化和开环单-和/或二-和/或三酯,或其适合的组合。作为适合的脂肪酸基础,可例如使用组分(A<sub>17</sub>)、桐油、亚麻籽油、ricinene 油、妥尔油、红花油、葡萄籽油、向日葵油、豆油、花生油、蓖麻油、橄榄油、椰子油或其适合的组合。

适用作羟基-和环氧基-官能(不)饱和甘油三酸酯组分(A<sub>22</sub>)的还例如有甘油与不饱和和任选羟基官能脂肪酸的环氧化和部分开环单-和/或二-和/或三酯,或其适合的组合。适合的脂肪酸基础例如为组分(A<sub>17</sub>)、桐油、亚麻籽油、ricinene 油、妥尔油、红花油、葡萄籽油、向日葵油、豆油、花生油、蓖麻油、橄榄油、椰子油、来自 Cognis Deutschland GmbH & Co. KG 的商品 Edenol<sup>®</sup> D 81、Edenol<sup>®</sup> D 82、Edenol<sup>®</sup> B 316、Edenol<sup>®</sup> B 35 或其适合的组合。

(全)氟烷基氧化烯组分(A<sub>23</sub>)的典型代表例如为 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-十三氟壬烯 1,2-氧化物、4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-十七氟十一碳烯 1,2-氧化物、4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-二十一氟十三碳烯 1,2-氧化物、缩水甘油基 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚基醚、缩水甘油基 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-十六氟壬基醚、缩水甘油基 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11-二十氟十一醚、来自 Daikin Industries, Ltd.的商品 E-1830、E-2030、E-3630、E-3830、E-5644、E-5844,或其适合的组合。

缩水甘油、甘油缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、用表氯醇部分醚化的(环)脂族和/或芳族多元醇,或其适合的组合适用作羟基官能环氧化物组分(A<sub>24</sub>)。

适用作羟基官能氧杂环丁烷组分(A<sub>25</sub>)的例如有 3-乙基-3-氧杂环丁烷甲醇或三羟甲基丙烷氧杂环丁烷、3-甲基-3-氧杂环丁烷甲醇或三羟甲基乙烷氧杂环丁烷、具有氧杂环丁烷基团和 1 个或多个氨基和/或羟基的其他化合物,或其适合的组合。

环丙烷组分(A<sub>26</sub>)可例如选自环丙烷甲醇或环丙基甲醇或羟基甲基环丙烷、1-环丙基乙醇、1,1-双(羟基甲基)环丙烷、(1-甲基环丙基)甲醇、(2-甲

基环丙基)甲醇、 $\alpha$ -环丙基苄基醇、环丙基胺、环丙烷甲基胺、具有环丙基和一个或多个氨基和/或羟基的其他化合物,或其适合的组合,环丁烷组分(A<sub>27</sub>)可例如选自环丁醇、环丁烷甲醇、环丁基胺、具有环丁基和1个或多个氨基和/或羟基的其他化合物,或其适合的组合。

羟基官能内酯组分(A<sub>28</sub>)的代表例如为  $\gamma$ -羟基甲基- $\gamma$ -丁内酯或 4,5-二氢-5-羟基甲基-2(3H)-咪喃酮或 5-羟基甲基-2-氧代四氢咪喃、5-羟基甲基-2(5H)-咪喃酮、2,4(3H,5H)-咪喃二酮或 3-氧代- $\gamma$ -丁内酯或季酮酸或互变 4-羟基-2(5H)-咪喃酮、具有内酯基和/或具有环状酸酐基团和1个或多个氨基和/或羟基的其他化合物,或其适合的组合。

作为适合的氟改性(甲基)丙烯酸酯组分(A<sub>29</sub>),可例如使用 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基丙烯酸酯、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基丙烯酸酯、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-二十一氟十二烷基丙烯酸酯、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基甲基丙烯酸酯、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟癸基甲基丙烯酸酯、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-二十一氟十二烷基甲基丙烯酸酯、来自 Clariant GmbH 的商品 Fluowet AC 600、AC 812、MA 812、来自 Daikin Industries, Ltd. 的商品 R-1620、R-1820、R-2020、R-1633、R-1833、R-3633、R-3833、R-3620、R-3820、R-5610、R-5810、M-1620、M-1820、M-2020、M-1633、M-1833、M-3633、M-3833、M-3620、M-3820、M-5610、M-5810,或其适合的组合。

适合的潜在固化组分(A<sub>30</sub>)例如为具有反应性伯或仲氨基和至少1个潜在反应性伯和/或仲氨基和/或1个或多个潜在反应性羟基的化合物,例如 WO 2004/099294 A1 所述基于 N-(2-羟基乙基)乙二胺和异亚丙基丙酮的潜在固化剂,基于二亚乙基三胺和不具有  $\alpha$ -位 H 氢原子的醛或酮的潜在固化剂,或其适合的组合。

作为适合的(全)氟烷基亚烷基异氰酸酯组分(A<sub>31</sub>),可例如使用 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟-1-异氰酸根合辛烷、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十七氟-1-异氰酸根合癸烷、

3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-二十一氟-1-异氰酸根合十二烷、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-二十五氟-1-异氰酸根合十四烷、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-二十九氟-1-异氰酸根合十六烷或其适合的组合。

适用作(全)氟烷基链烷羧酸衍生物组分(A<sub>32</sub>)的例如为十三氟庚酰氯化物、十五氟辛酰氯化物、十七氟壬酰氯化物、十九氟癸酰氯化物、二十一氟十一酰氯化物、十三氟庚酸(甲基酯)乙基酯、十五氟辛酸(甲基酯)乙基酯、十七氟壬酸(甲基酯)乙基酯、十九氟癸酸(甲基酯)乙基酯、二十一氟十一烷酸(甲基酯)乙基酯、来自 Daikin Industries, Ltd.的商品 C-1708、C-5608、C-5808、S-1701、S-1702、S-5602、S-5802, 或其适合的组合。

认为是适合的多面低聚倍半硅氧烷组分(A<sub>33</sub>)的有具有 1 个或多个氨基和/或羟基和/或异氰酸根合和/或巯基和 1 个或多个如下通式的全氟烷基的聚倍半硅氧烷:



其中  $0 < u < 1$ ,  $0 < v < 1$ ,  $0 < w < 1$ ,  $u + v + w = 1$ ,  $p = 4, 6, 8, 10, 12$ ,  $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 相互独立地为具有 1-250 个 C 原子和 1-50 个 N 和/或 0-50 个 O 和/或 3-100 个 F 和/或 0-50 个 Si 和/或 0-50 个 S 原子的任何无机和/或有机和任选聚合基团,

来自 Degussa AG 的商品 Creasil<sup>®</sup>、来自 Hybrid Plastics, Inc.的商品 POSS<sup>®</sup>, 或其适合的组合。

作为适合的 1-氧化烯组分(A<sub>34</sub>), 可例如使用 1,2-环氧癸烷、1,2-环氧十一烷、1,2-环氧十二烷、1,2-环氧十三烷、1,2-环氧十四烷、1,2-环氧十五烷、1,2-环氧十六烷、1,2-环氧十七烷、1,2-环氧十八烷、1,2-环氧十九烷、1,2-环氧二十烷、更高的环氧链烷, 或其适合的组合。

就疏水化且疏油化组分(A)而言, 本发明包括大量反应产物(1)-(35)的代表。认为如下产物特别适合:

典型的反应产物(1)为全氟烷基乙醇混合物、异佛尔酮二异氰酸酯与二

乙醇胺或二异丙醇胺或三羟甲基甲基胺以 1:1:1 的摩尔比的加合物。

优选的反应产物(4)为全氟烷基乙醇混合物、光气或氯甲酸乙酯或碳酸二乙酯与二乙醇胺或二异丙醇胺或三羟甲基甲基胺以 1:1:1 的摩尔比的加合物。同样适合的有全氟烷基乙醇混合物的氯甲酸酯和/或光气衍生物与二乙醇胺或二异丙醇胺或三羟甲基甲基胺以 1:1 摩尔比的加合物。

适合的反应产物(5)的代表有全氟烷基乙醇混合物、N-甲基乙醇胺与 HDI 三异氰脲酸酯以 1:2:1 的摩尔比的加合物，还适合的是全氟烷基乙醇混合物、二乙醇胺或二异丙醇胺或三羟甲基甲基胺与 HDI 三异氰脲酸酯以 2:1:1 的摩尔比的加合物。

典型的反应产物(6)为全氟烷基乙醇混合物、二乙醇胺或二异丙醇胺或三羟甲基甲基胺、平均分子质量(数均)为 500-2000 道尔顿的单官能甲基聚乙二醇与 HDI 三异氰脲酸酯以 1:1:1:1 的摩尔比的加合物。

全氟烷基乙醇混合物、N-甲基乙醇胺与氰尿酸氯以 1:2:1 的摩尔比的加合物可作为反应产物(7)使用，其中可提到全氟烷基乙醇混合物、二乙醇胺或二异丙醇胺或三羟甲基甲基胺与氰尿酸氯以 2:1:1 的摩尔比的其他加合物。

认为是适合的反应产物(8)的有全氟烷基乙醇混合物、二乙醇胺或二异丙醇胺或三羟甲基甲基胺、平均分子质量(数均)为 500-2000 道尔顿的单官能甲基聚乙二醇与氰尿酸氯以 1:1:1:1 的摩尔比的加合物，认为是反应产物(9)的有全氟烷基乙醇混合物、二乙醇胺或二异丙醇胺或三羟甲基甲基胺、羟基新戊酸与 HDI 三异氰脲酸酯以 1:1:1:1 的摩尔比的加合物。

适合的反应产物(10)的代表为全氟烷基乙醇混合物、二乙醇胺或二异丙醇胺或三羟甲基甲基胺、氨脒与 HDI 三异氰脲酸酯以 1:1:1:1 的摩尔比的加合物。

在本发明上下文中，优选的反应产物(11)为全氟烷基乙醇混合物、二乙醇胺或二异丙醇胺或三羟甲基甲基胺、羟基新戊酸与氰尿酸氯以 1:1:1:1 的摩尔比的加合物。

关于反应产物(12)，本发明认为适合的有全氟烷基乙醇混合物、二乙醇胺或二异丙醇胺或三羟甲基甲基胺、氨脒与氰尿酸氯以 1:1:1:1 的摩尔比

的加合物。

反应产物(13)包括全氟烷基乙醇混合物、二乙醇胺或二异丙醇胺或三羟甲基甲基胺、低分子质量的疏水改性多元醇与异佛尔酮二异氰酸酯以 1:1:1:2 的摩尔比的加合物。

全氟烷基乙醇混合物、二乙醇胺或二异丙醇胺或三羟甲基甲基胺、多官能聚亚烷基二醇与异佛尔酮二异氰酸酯以 1:1:1:2 的摩尔比的加合物为适合的反应产物(14)。

在本上下文中，认为适合的反应产物(15)为全氟烷基乙醇混合物、妥尔油脂肪酸与双酚 A 二缩水甘油醚以 1:1:1 的摩尔比的加合物，全氟烷基羧酸混合物、妥尔油脂肪酸与双酚 A 二缩水甘油醚以 1:1:1 的摩尔比的加合物。

本发明认为乙二醇或乙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇和异构体、丁烷-1,4-二醇和异构体、2-甲基丙烷-1,3-二醇或来自 GEO Specialty Chemicals Ltd. 的商品 MPDiol<sup>®</sup> Glycol、戊烷-1,5-二醇和异构体、新戊二醇或 2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇、己烷-1,6-二醇和异构体、庚烷-1,7-二醇和异构体、辛烷-1,8-二醇和异构体、壬烷-1,9-二醇和异构体、环己烷二甲醇或 1,4-双(羟基甲基)环己烷、氯化双酚 A 或氯化双酚 F、甘油、三羟甲基甲烷或三(羟基甲基)甲烷或 2-羟基甲基丙烷-1,3-二醇、三羟甲基乙烷或三(羟基甲基)乙烷或 2-羟基甲基-2-甲基丙烷-1,3-二醇、三羟甲基丙烷或三(羟基甲基)丙烷或 2-羟基甲基-2-乙基丙烷-1,3-二醇、季戊四醇、二三羟甲基丙烷、二季戊四醇、三(羟基甲基)甲烷单烯丙基醚、三(羟基甲基)乙烷单烯丙基醚、三(羟基甲基)丙烷单烯丙基醚、甘油 1-烯丙基醚或其适合的组合为优选的低分子质量多元醇组分(B<sub>1</sub>)，特别优选丁烷-1,4-二醇和/或三羟甲基丙烷。

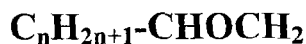
关于组分(B<sub>2</sub>)，本发明聚氨酯树脂特别基于如下通式的具有 10-50 个碳原子的 1,2-二羟基链烷二醇：



其中 n 为 8-48，

和/或

如下组分的具有 2 个或多个羟基的反应产物: 5-95 重量%如下通式的 1-氧化烯组分(A<sub>34</sub>):



其中 n 为 8-48,

和 95-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

如下通式的具有 10-50 个碳原子的  $\alpha,\omega$ -二羟基链烷二醇:



其中 n 为 10-50,

和/或

如下组分的具有 2 个或多个羟基的反应产物: 5-95 重量%(不)饱和脂肪醇组分(A<sub>17</sub>)和/或(不)饱和脂肪胺组分(A<sub>18</sub>)和/或(不)饱和脂肪酸组分(A<sub>19</sub>)、75-5 重量%二官能多异氰酸酯组分(C<sub>1</sub>)、75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行。

作为适合的疏水改性、低分子质量多元醇组分(B<sub>2</sub>), 可例如使用癸烷-1,2 二醇、十一烷-1,2 二醇、十二烷-1,2 二醇、十三烷-1,2 二醇、十四烷-1,2 二醇、十五烷-1,2 二醇、十六烷-1,2 二醇、十七烷-1,2 二醇、十八烷-1,2 二醇、十九烷-1,2 二醇、二十烷-1,2 二醇、二十一烷-1,2 二醇、二十二烷-1,2 二醇、二十三烷-1,2 二醇、二十四烷-1,2 二醇、二十五-1,2 二醇、更高的 1,2 二醇, 具有两个或更多个羟基的化合物如基于 1,2-环氧基癸烷、1,2-环氧基十一烷、1,2-环氧基十二烷、1,2-环氧基十三烷、1,2-环氧基十四烷、1,2-环氧基十五烷、1,2-环氧基十六烷、1,2-环氧基十七烷、1,2-环氧基十八烷、1,2-环氧基十九烷、1,2-环氧基二十烷、更高 1,2-环氧链烷的多元醇, 氨基醇和/或巯基醇或其适合的组合, 癸烷-1,10 二醇、十一烷-1,11 二醇、十二烷-1,12 二醇、十三烷-1,13 二醇、十四烷-1,14 二醇、十五烷-1,15 二醇、十六烷-1,16 二醇、十七烷-1,17 二醇、十八烷-1,18 二醇、十九烷-1,19 二醇、二十烷-1,20 二醇、二十一烷 1,21 二醇、二十二烷-1,22 二醇、二十三万-1,23

二醇、二十四烷-1,24 二醇、二十五烷-1,25 二醇、更高  $\alpha,\omega$  二醇，或其适合的组合。

认为为适合的可阴离子改性和/或可阳离子改性多元醇组分(B<sub>3</sub>)的例如为可阴离子改性多元醇如 2-羟基甲基-3-羟基丙酸或二羟甲基乙酸、2-羟基甲基-2-甲基-3-羟基丙酸或二羟甲基丙酸或来自 GEO Specialty Chemicals Ltd.的商品 DMPA<sup>®</sup>、2-羟基甲基-2-乙基-3-羟基丙酸或二羟甲基丁酸、2-羟基甲基-2-丙基-3-羟基丙酸或二甲基戊酸、柠檬酸、酒石酸、[三(羟基甲基)甲基]-3-氨基丙烷磺酸(TAPS, Raschig GmbH)，或可阳离子改性多元醇如 N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-丁基二乙醇胺、N-叔丁基二乙醇胺、三乙醇胺、三异丙醇胺、3-二甲基氨基-1,2-丙二醇，或其适合的组合，其中优选二羟甲基丙酸和/或 N-甲基二乙醇胺。

组分(B<sub>4</sub>)优选包括 5-95 重量%单官能聚亚烷基二醇组分(A<sub>9</sub>)和/或单官能聚氧亚烷基胺组分(A<sub>10</sub>)、75-5 重量%二官能多异氰酸酯组分(C<sub>1</sub>)、75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>)的具有 2 个或更多个羟基的反应产物，其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行。

然而，作为适合的非离子亲水、聚合多元醇组分(B<sub>4</sub>)，也可使用甲基-聚乙二醇、异佛尔酮二异氰酸酯与二乙醇胺的反应产物，甲基-聚乙二醇、异佛尔酮二异氰酸酯与二异丙醇胺的反应产物，甲基-聚(氧化乙烯-嵌段/共-氧化丙烯)、异佛尔酮二异氰酸酯与二乙醇胺的反应产物，甲基-聚(氧化乙烯-嵌段/共-氧化丙烯)、异佛尔酮二异氰酸酯与二异丙醇胺的反应产物，或其适合的组合。

根据本发明，适合的高分子质量(聚合)多元醇组分(B<sub>5</sub>)特别是(疏水改性)聚亚烷基二醇、(不)饱和脂族和/或芳族聚酯、聚己酸内酯、聚碳酸酯、聚碳酸酯-聚己酸内酯组合、 $\alpha,\omega$ -聚丁二烯多元醇、 $\alpha,\omega$ -聚甲基丙烯酸酯二醇、 $\alpha,\omega$ -多硫化物二醇、 $\alpha,\omega$ -二羟基烷基聚二甲基硅氧烷、羟基官能环氧树脂、羟基官能酮树脂、醇酸树脂、甘油和具有 1-30 个碳原子且官能度  $f_{OH} \geq 2$  的(不)饱和和任选羟基官能脂肪酸的单-和/或二-和/或三酯、二聚脂肪酸二醇、基于双环氧化物和/或三环氧化物和(不)饱和脂肪酸的反应产物、所有种类的其他羟基官能大单体和远整物，所有种类的混杂聚合物，或其

适合的组合。这里，其中可提到聚亚烷基二醇，例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇或聚四氢呋喃、由 10-90 重量%具有疏水化性能的聚合物和 90-10 重量%聚氧化丙烯聚合物组成的疏水改性嵌段共聚物，其中使用具有 ABA、BAB 或  $(AB)_n$  结构的水解稳定的嵌段共聚物，其中 A 为具有疏水化性能的聚合物片段如聚氧丁烯、聚十二烷基氧化物、聚异戊基氧化物、聚- $\alpha$ -蒎烯氧化物、聚氧化苯乙烯、聚四亚甲基氧化物、聚氧杂环丁烷、取代的聚氧杂环丁烷、每氧化烯具有 3-30 个碳原子的其他脂族或芳族聚氧化烯、 $\alpha,\omega$ -聚甲基丙烯酸酯二醇、 $\alpha,\omega$ -二羟基烷基聚二甲基硅氧烷、大单体、远螯物或其混合物，B 为基于聚氧丙烯的聚合物片段或由两个或更多个疏水氧化烯组成的疏水嵌段共聚物，其中使用具有  $A_1A_2A_3$  或  $(A_1A_2)_n$  结构的水解稳定嵌段共聚物，其中  $A_1$ 、 $A_2$  和  $A_3$  各自为具有疏水化性能的聚合物片段如聚氧丁烯、聚十二烷基氧化物、聚异戊基氧化物、聚- $\alpha$ -蒎烯氧化物、聚氧化苯乙烯、聚四亚甲基氧化物、聚氧杂环丁烷、取代的聚氧杂环丁烷、每氧化烯具有 3-30 个碳原子的其他脂族或芳族聚氧化烯、 $\alpha,\omega$ -聚甲基丙烯酸酯二醇、 $\alpha,\omega$ -二羟基烷基聚二甲基硅氧烷、大单体、远螯物或其混合物，或由 10-90 重量%疏水氧化烯如氧化丁烯、十二烷基氧化物、异戊基氧化物、 $\alpha$ -蒎烯氧化物、氧化苯乙烯、氧杂环丁烷、取代的氧杂环丁烷、具有 3-20 个碳原子的其他脂族或芳族氧化烯或其混合物、与适合的起动剂分子的组合，和 90-10 重量%氧化丙烯组成的疏水改性无规共聚物，例如由 EP 1 313 784 B1 已知的疏水改性聚醚多元醇。适合的脂族或芳族聚酯的实例为基于低分子质量多元醇如乙二醇或乙烷-1,2-二醇、丁烷-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇、新戊二醇或 2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇、2-羟基甲基-2-甲基丙烷-1,3-二醇、三羟基甲基丙烷或三(羟基甲基)丙烷，与多羧酸如己二酸或己二酸、富马酸、马来酸、马来酸酐、1,2-苯二羧酸或邻苯二甲酸、1,3-苯二羧酸或间苯二甲酸、1,4-苯二羧酸或对苯二甲酸、2-羟基甲基-2-甲基-3-羟基丙酸或二羟基甲基丙酸、5-磺基间苯二甲酸钠或其酯的缩合物如来自 Bayer AG 的商品 Desmophen<sup>®</sup>和来自 Degussa AG 的商品 Oxyester T 1136。适合的聚己酸内酯的实例为基于低分子质量多元醇作为起动剂和  $\epsilon$ -己内酯的加聚物，例如来自 BASF AG 的商品 PolyTHF<sup>®</sup>和来自 Solvay Interlox Ltd 的

商品 CAPA<sup>®</sup>。适合的聚碳酸酯的实例为基于碳酸二烷基酯或碳酸二芳基酯和低分子质量多元醇的缩合物，例如来自 Bayer AG 的商品 Desmophen<sup>®</sup> C1200、Desmophen<sup>®</sup> XP 2501(聚酯碳酸酯二醇)、Desmophen<sup>®</sup> C 2200、Desmophen<sup>®</sup> XP 2586(聚碳酸酯二醇)。典型的 $\alpha,\omega$ -聚甲基丙烯酸酯二醇例如包括来自 Degussa AG 的商品 TEGO<sup>®</sup> Diol BD 1000、TEGO<sup>®</sup> Diol MD 1000 N、TEGO<sup>®</sup> Diol MD 1000 X。优选使用(疏水改性)聚亚烷基二醇和/或(不)饱和脂族和/或芳族聚酯和/或聚己酸内酯和/或聚碳酸酯和/或聚碳酸酯-聚己酸内酯组合。

多异氰酸酯组分(C)的适合代表例如为多异氰酸酯、多异氰酸酯衍生物或具有2个或更多个相似或不同反应性的脂族和/或芳族异氰酸酯基团的多异氰酸酯同系物，或其合适组合。特别适合的为聚氨酯化学中熟知的多异氰酸酯，或其组合。优选的脂族多异氰酸酯实例为 1,6-二异氰酸根合己烷(HDI)、1-异氰酸根合-5-异氰酸根合甲基-3,3,5-三甲基环己烷或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI，来自 Degussa AG 的商品 VESTANAT<sup>®</sup> IPDI)、双(4-异氰酸根合环己基)甲烷(H<sub>12</sub>MDI，来自 Degussa AG 的商品 VESTANAT<sup>®</sup> H12MDI)、1,3-双(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)苯(间-TMXDI)、2,2,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷或 2,4,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷(TMDI，来自 Degussa AG 的商品 VESTANAT<sup>®</sup> TMDI)、基于二聚脂肪酸的二异氰酸酯(来自 Cognis Deutschland GmbH & Co. KG 的商品 DDI<sup>®</sup> 1410 二异氰酸酯)或各个脂族多异氰酸酯的工业异构体混合物。认为适合的芳族多异氰酸酯例如为 2,4-二异氰酸根合甲苯或甲苯二异氰酸酯(TDI)、双(4-异氰酸根合苯基)甲烷(MDI)及其更高的同系物(聚合 MDI)，或各个芳族多异氰酸酯的工业异构体混合物。原则上适合的还有基于双(4-异氰酸根合环己基)甲烷(H<sub>12</sub>MDI)、1,6-二异氰酸根合己烷(HDI)、1-异氰酸根合-5-异氰酸根合甲基-3,3,5-三甲基环己烷(IPDI)的“油漆多异氰酸酯”。术语“油漆多异氰酸酯”指含脲基甲酸酯、缩二脲、碳二亚胺、亚氨基噁二嗪二酮、异氰脲酸酯、噁二嗪三酮、脲二酮和/或氨基甲酸乙酯基团且残余单体二异氰酸酯含量已降至现有技术最小值的这些二异氰酸酯的衍生物。另外，也可使用可例如通过用单羟基官能聚乙二醇或氨基磺酸钠盐将双(4-异氰酸

根合环己基)甲烷( $H_{12}$ MDI)、1,6-二异氰酸根合己烷(HDI)、1-异氰酸根合-5-异氰酸根合甲基-3,3,5-三甲基环己烷(IPDI)亲水改性得到的改性多异氰酸酯。这些“油漆多异氰酸酯”的典型代表为来自 Degussa AG 的商品 VESTANAT<sup>®</sup> T 1890 E、VESTANAT<sup>®</sup> T 1890 L、VESTANAT<sup>®</sup> T 1890 M、VESTANAT<sup>®</sup> T 1890 SV、VESTANAT<sup>®</sup> T 1890/100 (基于 IPDI 三聚物的多异氰酸酯)、VESTANAT<sup>®</sup> HB 2640 MX、VESTANAT<sup>®</sup> HB 2640/100、VESTANAT<sup>®</sup> HB 2640/LV (基于 HDI 缩二脲的多异氰酸酯)、VESTANAT<sup>®</sup> HT 2500 L、VESTANAT<sup>®</sup> HB 2500/100、VESTANAT<sup>®</sup> HB 2500/LV (基于 HDI 异氰脲酸酯的多异氰酸酯), 来自 BASF AG 的商品 Basonat<sup>®</sup> HW 100, 来自 Bayer AG 的商品 Bayhydur<sup>®</sup> 3100、Bayhydur<sup>®</sup> VP LS 2150 BA、Bayhydur<sup>®</sup> VP LS 2306、Bayhydur<sup>®</sup> VP LS 2319、Bayhydur<sup>®</sup> VP LS 2336、Bayhydur<sup>®</sup> XP 2451、Bayhydur<sup>®</sup> XP 2487、Bayhydur<sup>®</sup> XP 2487/1、Bayhydur<sup>®</sup> XP 2547、Bayhydur<sup>®</sup> XP 2570、Desmodur<sup>®</sup> N 3600、Desmodur<sup>®</sup> XP 2410 和 Desmodur<sup>®</sup> XP 2565, 来自 Rhodia 的商品 Rhodocoat<sup>®</sup> X EZ-M 501、Rhodocoat<sup>®</sup> X EZ-M 502 和 Rhodocoat<sup>®</sup> WT 2102。

作为二官能多异氰酸酯组分( $C_1$ ), 本发明例如提供 1,6-二异氰酸根合己烷(HDI)、1-异氰酸根合-5-异氰酸根合甲基-3,3,5-三甲基环己烷或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、双(4-异氰酸根合环己基)甲烷( $H_{12}$ MDI)、1,3-双(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)苯(间-TMXDI)、2,2,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷或 2,4,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷(TMDI), 或其适合的组合, 优选异佛尔酮二异氰酸酯。

作为具有 3 或更大官能度的多异氰酸酯组分( $C_2$ ), 本发明优选提及含脲基甲酸酯、缩二脲、任选碳二亚胺、任选亚氨基噁二嗪二酮、异氰脲酸酯以及任选噁二嗪三酮、任选脲二酮和氨基甲酸乙酯基团且基于双(4-异氰酸根合环己基)甲烷( $H_{12}$ MDI)、1,6-二异氰酸根合己烷(HDI)、1-异氰酸根合-5-异氰酸根合甲基-3,3,5-三甲基环己烷(IPDI)或其适合的组合的“油漆多异氰酸酯”, 优选 1,6-二异氰酸根合己烷的异氰脲酸酯。

作为适合的用脲二酮基团改性的多异氰酸酯组分( $C_3$ ), 可例如使用含脲二酮基团且基于双(4-异氰酸根合环己基)甲烷( $H_{12}$ MDI)、1,6-二异氰酸根

合己烷(HDI)、1-异氰酸根合-5-异氰酸根合甲基-3,3,5-三甲基环己烷(IPDI)或其适合的组合的“油漆多异氰酸酯”。在本上下文中,关于它的组分(A),所要求的 PU 树脂应优选基于 1,6-二异氰酸根合己烷,例如商品 Desmodur<sup>®</sup> N 3400。

关于用磺酸钠基团改性的多异氰酸酯组分(C<sub>4</sub>),本发明使用含脲基甲酸酯、缩二脲、碳二亚胺、异氰脲酸酯、噁二嗪三酮、脲二酮、氨基甲酸乙酯基团且基于双(4-异氰酸根合环己基)甲烷(H<sub>12</sub>MDI)、1,6-二异氰酸根合己烷(HDI)、1-异氰酸根合-5-异氰酸根合甲基-3,3,5-三甲基环己烷(IPDI)或其适合的组合的亲水改性“油漆多异氰酸酯”。优选使用用 3-环己基氨基-1-丙烷磺酸钠盐改性的 1,6-二异氰酸根合己烷的异氰脲酸酯,例如商品 Bayhydur<sup>®</sup> XP 2487、Bayhydur<sup>®</sup> XP 2487/1、Bayhydur<sup>®</sup> XP。

根据本发明可取的是依据它们的组分(A),基于用不饱和基团改性且例如为乙烯基异氰酸酯、2-异氰酸根合乙基甲基丙烯酸酯、1-(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)-3-(2-丙烯基)苯或  $\alpha,\alpha$ -二甲基-3-异丙烯基苄基异氰酸酯或其适合组合的多异氰酸酯组分(C<sub>5</sub>)的 PU 树脂。优选使用 2-异氰酸根合烷基甲基丙烯酸酯。

作为适合的用酯基团改性的多异氰酸酯组分(C<sub>6</sub>),优选使用异氰酸根合烷基链烷酸酯。总之,高度适用作组分(C<sub>6</sub>)的有异氰酸根合甲酸甲酯、异氰酸根合甲酸乙酯、异氰酸根合甲酸苯基酯、异氰酸根合乙酸乙酯、4-异氰酸根合丁酸乙酯、4-异氰酸根合丁酸丁酯、2-异氰酸根合-3-甲基丁酸甲酯、2-异氰酸根合己酸乙酯、2-异氰酸根合苯甲酸丁酯、4-异氰酸根合苯甲酸丁酯、3-异氰酸根合-2-甲基苯甲酸甲酯、2-异氰酸根合-3-苯基丙酸甲酯、5-异氰酸根合邻苯二甲酸二甲酯,或其适合的组合。

适合的中和组分(D)的实例包括一元或多元有机碱如三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、三异丙基胺、三丁基胺、N,N-二甲基乙基胺、N,N-二甲基丙基胺、N,N-二甲基异丙基胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二甲基丙醇胺、N,N-二甲基异丙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二丁基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-丁基二乙醇胺、N-叔-丁基二乙醇胺、三乙醇胺、三异丙醇胺、3-二甲基氨基-1,2-丙二醇,

一元或多元无机碱如氨、氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾，一元或多元有机酸如甲酸、乙酸、草酸、丙二酸、柠檬酸，一元或多元无机酸如酰胺基磺酸、盐酸、硫酸、磷酸或其适合的组合。优选使用三乙基胺和/或甲酸。

作为(聚合)增链剂和/或链终止剂组分(E)，可例如使用增链剂如己二酸二酰肼、乙二胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、二亚丙基三胺、六亚甲基二胺、胍(水合物)、异佛尔酮二胺、4,9-二氧杂十二烷-1,12-二胺、4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺、聚氧乙烯多胺、聚氧丙烯多胺、聚四氢呋喃多胺、基于任何氧化烯的其他聚氧亚烷基多胺或其混合物(共聚、嵌段、无规)、聚乙烯亚胺、聚酰胺基胺、N-(2-羟基乙基)乙二胺、N,N'-双(2-羟基乙基)乙二胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷-1-磺酸的盐与乙二胺的加合物、(甲基)丙烯酸的盐与多胺如乙二胺的加合物、1,3-丙烷砜或1,4-丁烷砜与多胺如乙二胺的加合物、来自 Huntsman Corporation 的商品 JEFFAMINE<sup>®</sup> D-230、JEFFAMINE<sup>®</sup> D-400、JEFFAMINE<sup>®</sup> D-2000、JEFFAMINE<sup>®</sup> XTJ-510 (D-4000)、JEFFAMINE<sup>®</sup> HK-511 (XTJ-511)、JEFFAMINE<sup>®</sup> XTJ-500 (ED-600)、JEFFAMINE<sup>®</sup> XTJ-502 (ED-2003)、JEFFAMINE<sup>®</sup> T-403、JEFFAMINE<sup>®</sup> T-5000、JEFFAMINE<sup>®</sup> XTJ-503(T-3000)，链终止剂如乙醇胺、N-甲基乙醇胺、二乙醇胺、二异丙醇胺、3-((2-羟基乙基)氨基)-1-丙醇、三(羟基甲基)氨基甲烷或三羟甲基甲基胺、氨基糖类如半乳糖胺、葡糖胺、葡萄糖胺、神经氨酸、三羟甲基甲烷或三(羟基甲基)甲烷或2-羟基甲基丙烷-1,3-二醇、三羟甲基乙烷或三(羟基甲基)乙烷或2-羟基甲基-2-甲基丙烷-1,3-二醇、三羟甲基丙烷或三(羟基甲基)丙烷或2-羟基甲基-2-乙基丙烷-1,3-二醇、季戊四醇、二三羟甲基丙烷、二季戊四醇、来自 Huntsman Corporation 的商品 JEFFAMINE<sup>®</sup> XTJ-505 (M-600)、JEFFAMINE<sup>®</sup> XTJ-506 (M-1000)、JEFFAMINE<sup>®</sup> XTJ-507 (M-2005)、JEFFAMINE<sup>®</sup> M-2070，或其适合的组合。优选使用乙二胺和/或二乙醇胺。

适合的反应性纳米粒子组分(F)的代表例如有氨基-和/或羟基-和/或巯基-和/或异氰酸根合-和/或环氧基-和/或甲基丙烯酰基-和/或硅烷-改性的纳米粒子，例如煅制氧化硅(SiO<sub>2</sub>)(例如 AEROSIL<sup>®</sup>煅制氧化硅)或掺杂稀土

(RE)的煅制氧化硅(例如 AEROSIL<sup>®</sup>煅制氧化硅/掺杂 RE)、掺杂银的煅制氧化硅(例如 AEROSIL<sup>®</sup>煅制氧化硅/掺杂 Ag)、二氧化硅-氧化铝混合物(富铝红柱石)(例如 AEROSIL<sup>®</sup>煅制氧化硅+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、二氧化硅-二氧化钛混合物(例如 AEROSIL<sup>®</sup>煅制氧化硅+TiO<sub>2</sub>)、氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (例如 AEROXIDE<sup>®</sup> AluC)、二氧化钛(TiO<sub>2</sub>) (例如 AEROXIDE<sup>®</sup> TiO<sub>2</sub> P25)、二氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)(VP Zirkonoxid PH)、钇稳定的二氧化锆(例如 VP Zirkonoxid 3YSZ)、二氧化铈(CeO<sub>2</sub>)(例如 AdNano<sup>®</sup> Ceria)、氧化铟锡(ITO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>)(例如 Adnano<sup>®</sup> ITO)、在煅制氧化硅基质中的纳米氧化铁(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(例如 AdNano<sup>®</sup> MagSilica)、氧化锌(ZnO) (例如来自 Degussa AG 的 AdNano<sup>®</sup> Zinc Oxide), 或其适合的组合。优选使用基于二氧化硅和/或二氧化钛和/或氧化锌或其适合的组合的纳米粒子, 其中纳米粒子为固体形式或分散体或糊形式。特别规定至少 50 重量%总组分(F)的粒度不大于 500nm(标准: DIN 53206-1, 颜料测试; 粒度分析, 基本项), 并且具有此粒度的全部粒子比表面积(标准: DIN 66131, 通过 Brunauer, Emmet 和 Teller (BET)方法通过气体吸附测定固体的比表面积)为 10-200m<sup>2</sup>/g。根据本发明其他变化方案, 至少 70 重量%, 优选至少 90 重量%总组分(F)的粒度为 10-300nm(标准: DIN 53206-1, 颜料测试; 粒度分析, 基本项), 并且具有此粒度的全部粒子比表面积(标准: DIN 66131, 通过 Brunauer, Emmet 和 Teller (BET)方法通过气体吸附测定固体的比表面积)为 30-100m<sup>2</sup>/g。

作为适合的溶剂组分(G), 可例如使用对异氰酸酯基团呈惰性的低沸点溶剂, 例如丙酮或丙酮、丁酮、4-甲基-2-戊酮、乙酸乙酯、乙酸正丁酯, 或对异氰酸酯基团呈惰性的高沸点溶剂, 例如来自 BASF AG 的商品 N-甲基-2-吡咯烷酮和 N-乙基-2-吡咯烷酮, 二乙二醇二甲基醚、二丙二醇二甲基醚或来自 Dow Chemical Company 的商品 Proglyde DMM<sup>®</sup>, 乙二醇单烷基醚乙酸酯、二乙二醇单烷基醚乙酸酯或其适合的组合。优选使用 N-乙基吡咯烷酮。溶剂组分(G)可在制备基料组分(I)以后通过蒸馏完全或部分再次除去, 或可保留在基料组分(I)中。

对于催化剂组分(H), 适合的有路易斯酸如二丁基氧化锡、二月桂酸二丁锡(DBTL)、辛酸锡(II)、(浓)硫酸, 路易斯碱如三乙胺、1,4-二氮杂双环

[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,4-二氮杂双环[3.2.0]-5-壬烯(DBN)、1,5-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯(DBU), 吗啉衍生物如来自 Huntsman Corporation 的 JEFFCAT<sup>®</sup> Amine Catalysts, 或其适合的组合。优选使用二月桂酸二丁锡。

水组分(I)的选择完全不关键。适合的例如有泉水、蒸馏或软化水, 或其适合的组合。

固化组分(II)可例如选自基于双(4-异氰酸根合环己基)甲烷(H<sub>12</sub>MDI)、1,6-二异氰酸根合己烷(HDI)、1-异氰酸根合-5-异氰酸根合甲基-3,3,5-三甲基环己烷(IPDI)或其适合的组合的“油漆多异氰酸酯”。术语“油漆多异氰酸酯”指含脲基甲酸酯、缩二脲、碳二亚胺、亚氨基噁二嗪二酮、异氰脲酸酯、噁二嗪三酮、脲二酮和/或氨基甲酸乙酯基团且残余单体二异氰酸酯含量已降至现有技术最小值的这些二异氰酸酯的衍生物。另外, 也可使用可例如通过用单羟基官能聚乙二醇或氨基磺酸钠盐将基于双(4-异氰酸根合环己基)甲烷(H<sub>12</sub>MDI)、1,6-二异氰酸根合己烷(HDI)、1-异氰酸根合-5-异氰酸根合甲基-3,3,5-三甲基环己烷(IPDI)的“油漆多异氰酸酯”亲水改性得到的改性多异氰酸酯。这些“油漆多异氰酸酯”的典型代表为来自 Degussa AG 的商品 VESTANAT<sup>®</sup> T 1890 E、VESTANAT<sup>®</sup> T 1890 L、VESTANAT<sup>®</sup> T 1890 M、VESTANAT<sup>®</sup> T 1890 SV、VESTANAT<sup>®</sup> T 1890/100 (基于 IPDI 三聚物的多异氰酸酯)、VESTANAT<sup>®</sup> HB 2640 MX、VESTANAT<sup>®</sup> HB 2640/100、VESTANAT<sup>®</sup> HB 2640/LV (基于 HDI 缩二脲的多异氰酸酯)、VESTANAT<sup>®</sup> HT 2500 L、VESTANAT<sup>®</sup> HB 2500/100、VESTANAT<sup>®</sup> HB 2500/LV (基于 HDI 异氰脲酸酯的多异氰酸酯), 来自 BASF AG 的商品 Basonat<sup>®</sup> HW 100、Basonat<sup>®</sup> HW 180 PC、Basonat<sup>®</sup> HA 100、Basonat<sup>®</sup> HA 200 和 Basonat<sup>®</sup> HA 300, 来自 Bayer AG 的商品 Bayhydur<sup>®</sup> 3100、Bayhydur<sup>®</sup> VP LS 2150 BA、Bayhydur<sup>®</sup> VP LS 2306、Bayhydur<sup>®</sup> VP LS 2319、Bayhydur<sup>®</sup> VP LS 2336、Bayhydur<sup>®</sup> XP 2451、Bayhydur<sup>®</sup> XP 2487、Bayhydur<sup>®</sup> XP 2487/1、Bayhydur<sup>®</sup> XP 2547、Bayhydur<sup>®</sup> XP 2570 和 Desmodur<sup>®</sup> XP 2565, 商品 Rhodocoat<sup>®</sup> X EZ-M 501、Rhodocoat<sup>®</sup> X EZ-M 502 和 Rhodocoat<sup>®</sup> WT 2102 或其适合的组合。本发明提供多官能二异氰酸根合己烷衍生物或其适合的组合作为优选的固

化组分(II)代表。

除基料组分(I)和固化组分(II)外,本发明聚氨酯树脂还包含配制组分(III)。就这一点而言,本发明提供基于如下组分的官能化聚氨酯树脂:(官能化和/或反应性)无机和/或有机填料和/或轻质填料、(官能化)无机和/或有机颜料和载体材料、(官能化和/或反应性)无机和/或有机纳米材料、无机和/或有机纤维、石墨、炭黑、碳纤维、金属纤维和金属粉末、所有种类的传导有机聚合物、所有种类的其他聚合物和/或聚合物分散体、所有种类的可再分散性分散粉末、所有种类的超吸收剂、所有种类的其他无机和有机化合物、增塑剂、消泡剂、脱气剂、滑爽剂和流动控制添加剂、基质润湿添加剂、润湿和分散添加剂、疏水化剂、流变添加剂、聚结助剂、消光剂、粘合促进剂、防冻剂、抗氧化剂、UV 稳定剂、抗生物剂、水、溶剂和所有种类的其他催化剂作为配制组分(III)。

还提供当制备树脂时,其制备组分(F)和(III)为涂覆和/或微胶囊化和/或载体固定和/或亲水化和/或含溶剂的形式并且任选以延迟方式释放的树脂变化方案。

根据一个具体树脂变化方案,包含组分(A)、(B)、(C)和任选(F)的聚氨酯预聚物的  $\text{NCO}/(\text{OH}+\text{NH}_2)$  当量比应已调整至 1.25-2.5, 优选 1.5-2.25 的值。

包含组分(A)、(B)、(C)、任选(D)、任选(E)和任选(F)的聚氨酯低聚物或聚合物的中和度应已调整至基于羧酸和/或磷酸和/或磺酸基团和/或叔氨基 50-100 当量%, 优选 60-90 当量%。

本发明另外包括其中包含组分(A)、(B)、(C)、任选(D)、任选(E)和任选(F)的聚氨酯低聚物或聚合物的电荷密度应已调整至  $5-50\text{meq}\cdot(100\text{g})^{-1}$ , 优选  $15-35\text{meq}\cdot(100\text{g})^{-1}$ , 并且包含组分(A)、(B)、(C)、任选(D)、任选(E)和任选(F)的聚氨酯低聚物或聚合物的酸值应已调整至  $2.5-30\text{meq KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ , 优选  $7.5-20\text{meq KOH}\cdot\text{g}^{-1}$  的官能化聚氨酯树脂。

在本发明聚氨酯树脂的其他变化方案中,包含组分(A)、(B)、(C)、任选(D)、任选(E)和任选(F)的聚氨酯低聚物或聚合物的链延长和/或链终止度应已调整至基于包含组分(A)、(B)和(C)的聚氨酯预聚物的游离异氰酸酯基

团 0-100 当量%，优选 80-90 当量%。

此外，提供包含组分(A)、(B)、(C)、任选(D)、任选(E)和任选(F)的聚氨酯低聚物或聚合物的游离氨基和/或羟基的官能度已调整至基于包含组分(A)、(B)和(C)的聚氨酯预聚物的游离异氰酸酯基团 0-500 当量%，优选 0-300 当量%。

在某些情况下，有利的是在制备本发明官能化聚氨酯树脂期间，包含组分(A)、(B)、(C)、任选(D)、任选(E)和任选(F)的聚氨酯低聚物或聚合物的聚氧乙烯含量已调整至 0-10 重量%，优选 2-8 重量%。

包含组分(A)、(B)、(C)、任选(D)、任选(E)和任选(F)的聚氨酯低聚物或聚合物的氟含量已调整至 0.01-10 重量%，优选 0.5-5 重量%。

同样优选对于其制备，包含组分(A)、(B)、(C)、任选(D)、任选(E)和任选(F)的聚氨酯低聚物或聚合物的平均分子量(数均)已调整至 10 000-1 000 000 道尔顿的官能化聚氨酯树脂。

在其他优选变化方案中，包含组分(A)、(B)、(C)、任选(D)、任选(E)和任选(F)的聚氨酯低聚物或聚合物的固体含量应已调整至基于基料组分(I)的总量 30-60 重量%，优选 40-50 重量%。

关于 pH 和粘度的工艺参数，本发明包括已调整至 5-10，优选 7-8 的基料组分(I)的 pH；基料组分(I)的粘度(Brookfield, 20 °C)应已调整至 10-500 mPa·s，优选 25-250 mPa·s。关于含水基料组分(I)，可以有利的的是此基料组分的胶束的平均粒径已调整至 10-500 nm，优选 25-250 nm。

认为优选的是基料组分(I)与固化组分(II)之比为 20:1-2:1，优选 3:1-5:1。

在本发明官能化聚氨酯树脂已由基料组分(I)和固化组分(II)制备的条件下，在一个优选方案中，它的氟含量应已调整至 0.01-10 重量%，优选 0.5-5 重量%。

除官能化聚氨酯树脂本身外，本发明还包括一种制备它的方法。此方法的特征在于氟改性(聚合)疏水化且疏油化组分(A)通过如下组分反应制备：

(1) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>),

其包括如下通式的具有末端亚甲基(烃隔离物)的全氟烷基醇:



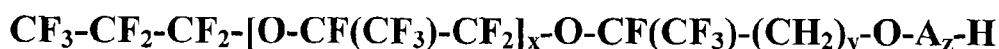
和/或



其中 R 相互独立地为 H、F、CF<sub>3</sub>,

和/或

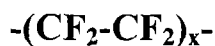
如下通式的六氟氧化丙烯(HFPO)低聚物醇:



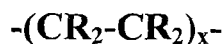
其中 x 为 3-20, y 为 1-6, z 为 0-100,

A=CR<sup>i</sup>R<sup>ii</sup>-CR<sup>iii</sup>R<sup>iv</sup>-O 或 (CR<sup>i</sup>R<sup>ii</sup>)<sub>a</sub>-O 或 CO-(CR<sup>i</sup>R<sup>ii</sup>)<sub>b</sub>-O, R<sup>i</sup>、R<sup>ii</sup>、R<sup>iii</sup>、R<sup>iv</sup>相互独立地为 H、烷基、环烷基、芳基、具有 1-25 个 C 原子的任何有机基团; a、b 为 3-5, 其中聚氧化烯结构单元 A<sub>z</sub> 包含任何所需氧化烯的均聚物、共聚物或嵌段共聚物, 或包含聚氧亚烷基二醇或包含聚内酯,

和/或氟改性大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>), 其聚合物结合的氟含量为 1-99 重量%, 分子质量为 100-10 000 道尔顿, 在侧链和/或主链中末端和/或侧面和/或内部(intrachenal)包含如下结构单元:



和/或



和/或



和/或



其每种情况下具有 1 个或多个反应性(环)脂族和/或芳族羟基和/或伯和/

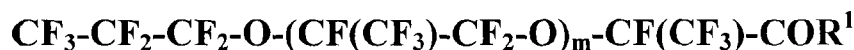
或仲氨基和/或巯基, 75-5 重量%具有两个或更多个具有相似或不同反应性的(环)脂族和/或芳族异氰酸酯基团的二官能多异氰酸酯组分(C<sub>1</sub>), 和 75-5 重量%具有(环)脂族和/或芳族、伯或仲氨基和一个或多个(环)脂族和/或芳族羟基的氨基醇组分(A<sub>4</sub>), 和/或具有(环)脂族和/或芳族巯基和一个或多个(环)脂族和/或芳族羟基的巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 其中在二异氰酸酯情况下, 反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行, 反应产物具有如下通式:



其中(A<sub>1/2/3</sub>)=去质子化组分(A<sub>1</sub>)和/或(A<sub>2</sub>)和/或(A<sub>3</sub>), (A<sub>4/5</sub>)=去质子化组分(A<sub>4</sub>)和/或(A<sub>5</sub>), (C<sub>1</sub>)=质子化组分(C<sub>1</sub>),

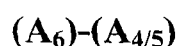
和/或

(2) 5-95 重量%单官能六氟氧化丙烯组分(A<sub>6</sub>)与 95-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 其中组分(A<sub>6</sub>)包含如下通式的单官能六氟氧化丙烯低聚物:



其中 m 为 1-20, R<sup>1</sup> = F、OH、OMe、OEt,

其中 HR<sup>1</sup> 的消去产生如下通式的加合物:

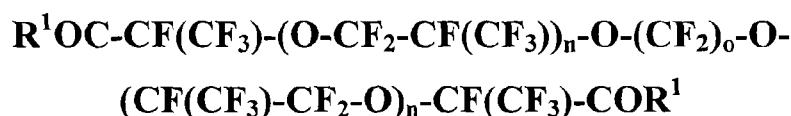


其中(A<sub>6</sub>)=组分(A<sub>6</sub>)的羰基

反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(3) 5-95 重量%二官能六氟氧化丙烯组分(A<sub>7</sub>)与 95-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 其中组分(A<sub>7</sub>)包含如下通式的二官能六氟氧化丙烯低聚物:



其中  $n$  为 1-10,  $o$  为 2-6,

其中  $HR^1$  的消去产生如下通式的加合物:



其中  $(A_7)$ =组分  $(A_7)$  的羰基

反应优选以 1:2 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

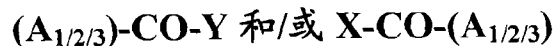
(4) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分  $(A_1)$  和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分  $(A_2)$  和/或氟改性大单体或远整组分  $(A_3)$ , 75-5 重量%如下通式的羰基组分  $(A_8)$ :



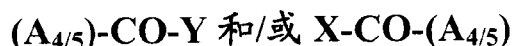
其中  $X, Y = F, Cl, Br, I, CCl_3, R^2, OR^2, R^2$ =烷基、环烷基、芳基、具有 1-25 个 C 原子、0-10 个 N 原子和 0-10 个 O 原子的任何有机基团,

和 75-5 重量%氨基醇组分  $(A_4)$  和/或巯基醇组分  $(A_5)$ ,

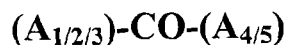
其中第一阶段中  $HX$  和/或  $HY$  的消去产生如下通式的加合物:



和/或



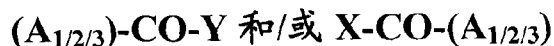
第二阶段中  $HX$  和/或  $HY$  的消去产生如下通式的加合物:



其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

或

5-95 重量%如下通式的预制备加合物:

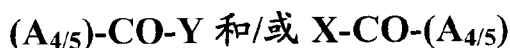


与 95-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 其中 HX 和/或 HY 的消去产生如下通式的加合物:



其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,  
或

5-95 重量%如下通式的预制备加合物:



与 95-5 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或氟改性大单体或远整组分(A<sub>3</sub>), 其中 HX 和/或 HY 的消去产生如下通式的加合物:



其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,  
和/或

(5) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或氟改性大单体或远整组分(A<sub>3</sub>), 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>)与 75-5 重量%官能度为 3 或更大的多异氰酸酯组分(C<sub>2</sub>), 其中在三异氰酸酯的情况下, 反应优选以 2:1:1 或 1:2:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(6) 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或氟改性大单体或远整组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 50-5 重量%单官能聚亚烷基二醇组分(A<sub>9</sub>)和/或单官能聚氧亚烷基胺组分(A<sub>10</sub>)与 50-5 重量%官能度为 3 或更大的多异氰酸酯组分(C<sub>3</sub>), 其中在三异氰酸酯的情况下, 反应优选以 1:1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

其中组分(A<sub>9</sub>)和/或(A<sub>10</sub>)包括具有 25-99 重量%氧化乙烯和 0-74 重量%如下通式具有 3-25 个 C 原子的其他氧化烯的单羟基官能聚乙二醇

和/或聚(乙二醇-嵌段-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-共-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-无规-聚亚烷基二醇):



其中  $z'=5-150$ ,  $R^3$ =烷基、环烷基、芳基、具有 1-25 个 C 原子的任何有机基团,

和/或

具有 25-99 重量%氧化乙烯和 0-74 重量%如下通式具有 3-25 个 C 原子的其他氧化烯的单氨基官能聚乙二醇和/或聚(乙二醇-嵌段-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-共-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-无规-聚亚烷基二醇):



和/或

(7) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分( $A_1$ )和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分( $A_2$ )和/或氟改性大单体或远整组分( $A_3$ ), 75-5 重量%氨基醇组分( $A_4$ )和/或巯基醇组分( $A_5$ )与 75-5 重量%包含氰尿酸或 2,4,6-三氟-1,3,5-三嗪的三嗪组分( $A_{11}$ ), 其中反应优选以 2:1:1 或 1:2:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(8) 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分( $A_1$ )和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分( $A_2$ )和/或氟改性大单体或远整组分( $A_3$ ), 50-5 重量%氨基醇组分( $A_4$ )和/或巯基醇组分( $A_5$ ), 50-5 重量%单官能聚亚烷基二醇组分( $A_9$ )和/或单官能聚氧亚烷基胺组分( $A_{10}$ )与 50-5 重量%包含氰尿酸或 2,4,6-三氟-1,3,5-三嗪的三嗪组分( $A_{11}$ ), 其中反应优选以 1:1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(9) 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分( $A_1$ )和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分( $A_2$ )和/或氟改性大单体或远整组分( $A_3$ ), 50-5 重量%氨基醇组分( $A_4$ )和/或巯基醇组分( $A_5$ ), 50-5 重量%羧基羧酸组分( $A_{12}$ )和 50-5 重量%官

能度为 3 或更大的多异氰酸酯组分(C<sub>3</sub>), 其中组分(A<sub>12</sub>)包括具有 1 个和/或 2 个多异氰酸酯反应性羟基和多异氰酸酯惰性羧基的单羟基羧酸和/或二羟基羧酸, 其中在三异氰酸酯的情况下, 反应优选以 1:1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(10) 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或氟改性大单体或远整组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 50-5 重量% NCN 组分(A<sub>13</sub>)和 50-5 重量%官能度为 3 或更大的多异氰酸酯组分(C<sub>3</sub>), 其中组分(A<sub>13</sub>)包括具有多异氰酸酯反应性和 NH-酸性氨基的氨脒, 其中在三异氰酸酯的情况下, 反应优选以 1:1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(11) 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或氟改性大单体或远整组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 50-5 重量%羟基羧酸组分(A<sub>12</sub>)和 50-5 重量%包含氰尿酸或 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的三嗪组分(A<sub>11</sub>), 其中组分(A<sub>12</sub>)包括具有 1 个和/或 2 个多异氰酸酯反应性羟基和多异氰酸酯惰性羧基的单羟基羧酸和/或二羟基羧酸, 其中反应优选以 1:1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

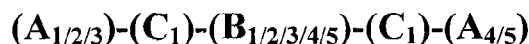
和/或

(12) 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或氟改性大单体或远整组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 50-5 重量% NCN 组分(A<sub>12</sub>)和 50-5 重量%包含氰尿酸或 2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的三嗪组分(A<sub>11</sub>), 其中反应优选以 1:1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行, 其中组分(A<sub>12</sub>)包括具有多异氰酸酯反应性和 NH-酸性氨基的氨脒,

和/或

(13) 使 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或氟改性大单体或远整组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量%氨基醇组分

(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 50-5 重量%低分子质量多元醇组分(B<sub>1</sub>)和/或可阴离子改性的疏水改性低分子质量多元醇组分(B<sub>2</sub>)和/或可阳离子改性多元醇组分(B<sub>3</sub>)和/或非离子亲水聚合多元醇组分(B<sub>4</sub>), 和/或高分子质量(聚合)多元醇组分(B<sub>5</sub>)与 50-5 重量% 二官能多异氰酸酯组分(C<sub>1</sub>)反应, 其中反应优选以 1:1:1:2 的摩尔比以任何所需方式进行, 反应产物具有通式:



其中(B<sub>1/2/3/4/5</sub>)=去质子化组分(B<sub>1</sub>)和/或(B<sub>2</sub>)和/或(B<sub>3</sub>)和/或(B<sub>4</sub>)和/或(B<sub>5</sub>),

和/或

(14) 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 50-5 重量%多官能聚亚烷基二醇组分(A<sub>14</sub>)和/或多官能聚氧亚烷基胺组分(A<sub>15</sub>)和 50-5 重量%二官能多异氰酸酯组分(C<sub>1</sub>), 其中组分(A<sub>14</sub>)和/或(A<sub>15</sub>)包括具有 25-99 重量%氧化乙烯和 0-74 重量%如下通式具有 3-25 个 C 原子的其他氧化烯的多羟基官能聚乙二醇和/或聚(乙二醇-嵌段-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-共-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-无规-聚亚烷基二醇):



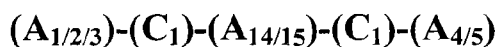
其中 z'' 为 2-6, R<sup>4</sup>=烷基、环烷基、芳基、具有 1-25 个 C 原子的任何有机基团,

和/或

具有 25-99 重量%氧化乙烯和 0-74 重量%如下通式具有 3-25 个 C 原子的其他氧化烯的多氨基官能聚乙二醇和/或聚(乙二醇-嵌段-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-共-聚亚烷基二醇)和/或聚(乙二醇-无规-聚亚烷基二醇):

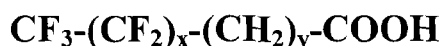


其中在二官能聚亚烷基二醇和/或聚氧亚烷基胺的情况下，反应优选以 1:1:1:2 的摩尔比以任何所需方式进行，反应产物具有通式：



其中(A<sub>14/15</sub>)=去质子化组分(A<sub>14</sub>)和/或(A<sub>15</sub>),  
和/或

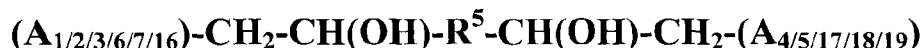
(15) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远整组分(A<sub>3</sub>)和/或 R<sup>1</sup>=OH 的六氟氧化丙烯组分(A<sub>6</sub>)和/或 R<sup>1</sup>=OH 的六氟氧化丙烯组分(A<sub>7</sub>)和/或如下通式(全)氟烷基链烷羧酸组分(A<sub>16</sub>):



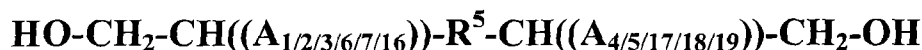
和/或



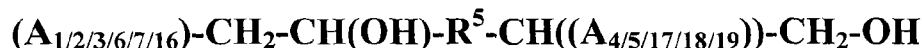
75-5 重量%具有 1 个或多个羟基的脂肪醇组分(A<sub>17</sub>)和/或具有 1 个或多个氨基的(不)饱和脂肪胺组分(A<sub>18</sub>)和/或具有 1 个或多个羧基的脂肪酸组分(A<sub>19</sub>)的氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 75-5 重量%具有两个或更多个环氧基团的环氧化物组分(A<sub>20</sub>), 其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行，反应产物具有通式：



和/或



和/或



和/或



其中(A<sub>1/2/3/6/7/16</sub>)=去质子化组分(A<sub>6</sub>)和/或(A<sub>7</sub>)和/或(A<sub>16</sub>), (A<sub>4/5/17/18/19</sub>) =去质子化组分(A<sub>17</sub>)和/或(A<sub>18</sub>)和/或(A<sub>19</sub>), R<sup>5</sup>=烷基、环烷基、芳基、具有 2-50 个 C 原子和 0-25 个 O 原子和 0-25 个 N 原子的任何有机基团,

和/或

(16) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远整组分(A<sub>3</sub>), 75-5 重量%用脲二酮基团改性的多异氰酸酯组分(C<sub>3</sub>), 和 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 其中反应优选以 2:1:2 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(17) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远整组分(A<sub>3</sub>), 和 95-5 重量%官能度为 3 或更大的多异氰酸酯组分(C<sub>2</sub>), 其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(18) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远整组分(A<sub>3</sub>), 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 和 75-5 重量%用磺酸钠基团改性的多异氰酸酯组分(C<sub>4</sub>), 其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(19) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远整组分(A<sub>3</sub>), 75-5 重量%用不饱和基团改性的单异氰酸酯组分(C<sub>5</sub>), 和 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(20) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远整组分(A<sub>3</sub>), 75-5 重量%用酯基团改性的单异氰酸酯组分(C<sub>6</sub>), 和 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(21) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>), 75-5 重量%二官能多异氰酸酯组分(C<sub>1</sub>), 75-5 重量%具有 2 个或多个羟基的羟基官能(不)饱和甘油三酸酯组分(A<sub>21</sub>), 其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(22) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>), 和 95-5 重量%具有 1 个或多个羟基和/或 1 个或多个环氧基的羟基-和环氧基官能(不)饱和甘油三酸酯(A<sub>22</sub>)组分, 其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

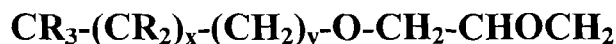
(23) 5-95 重量%如下通式的(全)氟烷基氧化烯组分(A<sub>23</sub>):



和/或



和/或



和 95-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(24) 5-95 重量%(全)氟烷基氧化烯组分(A<sub>23</sub>), 和 95-5 重量%增链剂或链终止剂组分(E), 以任何所需方式, 在具有伯氨基的单胺的情况下, 反应优选以 2:1 的摩尔比进行, 在具有两个伯氨基的二胺的情况下, 反应优选以 4:1 的摩尔比进行, 在具有伯氨基和仲氨基的二胺的情况下, 反应优选以 3:1 的摩尔比进行, 在具有伯氨基和仲氨基的二胺的情况下, 反应优选以 2:1 的摩尔比进行,

和/或

(25) 5-95 重量%(全)氟烷基氧化烯组分(A<sub>23</sub>), 75-5 重量%二官能多异氰

酸酯组分(C<sub>1</sub>), 和 75-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 其中形成噁唑烷酮结构, 反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(26) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>), 和 95-5 重量%具有 1 个或多个羟基和/或 1 个或多个环氧基的羟基官能环氧化物组分(A<sub>24</sub>)和/或具有 1 个或多个羟基和/或 1 个或多个氧杂环丁烷基团的羟基官能氧杂环丁烷组分(A<sub>25</sub>), 其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(27) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>), 和 95-5 重量%具有 1 个或多个羟基和/或 1 个或多个环氧基的羟基官能环丙烷组分(A<sub>26</sub>)和/或具有 1 个或多个羟基和/或 1 个或多个氧杂环丁烷基团的羟基官能环丁烷组分(A<sub>27</sub>), 其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(28) 5-75 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>), 50-5 重量%二官能多异氰酸酯组分(C<sub>1</sub>), 50-5 重量%羟基官能内酯组分(A<sub>28</sub>), 和 50-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 其中反应优选以 1:1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(29) 5-95 重量%氟改性(甲基)丙烯酸酯组分(A<sub>29</sub>)和 95-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

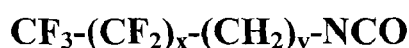
和/或

(30) 5-95 重量%(全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>), 75-5 重量%具有对异氰酸酯基团呈反应性的伯或仲氨基或具有对异氰酸酯基团呈反应性的羟基和具有 1 个

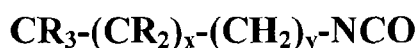
或多个是封锁的和/或对异氰酸酯基团呈潜在反应性的羟基和/或伯和/或仲氨基的潜固化组分(A<sub>30</sub>), 和 75-5 重量%水, 其中首先所有组分(A<sub>1</sub>)和/或(A<sub>2</sub>)和/或(A<sub>3</sub>)和(A<sub>30</sub>)在第一阶段中反应, 来自第一阶段的加合物与水在第二阶段中反应, 在第三个阶段中除去释放的任何分裂产物, 其中反应优选以 1:1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

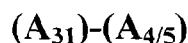
(31) 5-95 重量%如下通式的全氟烷基亚烷基异氰酸酯组分(A<sub>31</sub>):



和/或



和 95-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 得到如下通式的加合物:

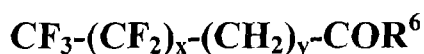


其中(A<sub>31</sub>)=质子化组分(A<sub>31</sub>),

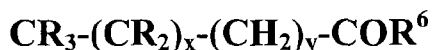
反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(32) 5-95 重量%如下通式的全氟烷基链烷羧酸衍生物组分(A<sub>32</sub>):

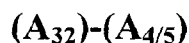


和/或



其中 R<sup>6</sup>=Cl、OMe、OEt,

和 95-5 重量%氨基醇组分(A<sub>4</sub>)和/或巯基醇组分(A<sub>5</sub>), 消去 HR<sup>6</sup>得到如下通式的加合物:



其中(A<sub>32</sub>)=组分(A<sub>32</sub>)的羰基,

其中反应优选以 1:1 的摩尔比以任何所需方式进行,

和/或

(33) 在(1)、(5)、(6)、(9)、(10)、(13)、(14)、(16)-(22)的反应产物的情况下, (全)氟烷基醇组分(A<sub>1</sub>)和/或(全)氟烷基亚烷基胺组分(A<sub>2</sub>)和/或大单体或远螯组分(A<sub>3</sub>)由(全)氟烷基链烷羧酸组分(A<sub>32</sub>)代替, 消去CO<sub>2</sub>得到酰胺结构,

和/或

(34) 在(1)-(16)和(18)-(33)的烷氧基化反应产物的情况下, 烷氧基化反应产物具有如下通式:



其中(U)=去质子化反应产物(1)-(16)和(18)-(33),

和/或

(35) 使用如下通式的多面低聚倍半硅氧烷组分(A<sub>33</sub>):



其中  $0 < u < 1$ ,  $0 < v < 1$ ,  $0 < w < 1$ ,  $u + v + w = 1$ ,  $p = 4, 6, 8, 10, 12$ , R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup> 相互独立地为具有 1-250 个 C 原子和 1-50 N 和/或 0-50 个 O 和/或 3-100 个 F 和/或 0-50 个 Si 和/或 0-50 个 S 原子的任何无机和/或有机和任选聚合基团,

其中相应反应组分的反应通过单阶段或多阶段(聚合)加成反应(和消去反应)且任选在任何种类的溶剂和/或催化剂的存在下进行。

根据(1), 在如下阶段中制备氟改性(聚合)疏水化且疏油化组分(A):

(1a) 使组分(A<sub>1</sub>)和/或(A<sub>2</sub>)和/或(A<sub>3</sub>)与组分(C<sub>1</sub>)任选在组分(G)和(H)的存在下反应, 其中优选将组分(A<sub>1</sub>)和/或(A<sub>2</sub>)和/或(A<sub>3</sub>)加入组分(C<sub>1</sub>)中,

(1b) 使来自阶段(1a)的预加合物与组分(A<sub>4</sub>)和/或(A<sub>5</sub>)任选在组分(G)和(H)的存在下反应, 其中优选将来自阶段(1a)的预加合物加入组分(A<sub>4</sub>)和/或(A<sub>5</sub>)中,

其中阶段(1a)和(1b)的反应在两个独立的反应器或在一个反应性中进行, 并且控制使得产生 50-95%, 优选 70-95%, 更优选 90-95 重量%如下通式的主要产物:



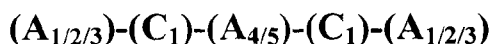
以及 50-5%, 优选 30-5%, 更优选小于 10-5 重量%如下通式的基本副产物:



和/或



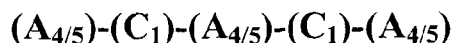
和/或



和/或



和/或



和/或更高低聚物。

对于制备非离子亲水性聚合多元醇组分(B<sub>4</sub>), 在阶段

(i)中, 使组分(A<sub>9</sub>)和/或(A<sub>10</sub>)与组分(C<sub>1</sub>)任选在组分(G)和(H)的存在下反应, 其中优选将组分(A<sub>9</sub>)和/或(A<sub>10</sub>)加入组分(C<sub>1</sub>)中,

(ii) 使来自阶段(i)的预加合物与组分(A<sub>4</sub>)和/或(A<sub>5</sub>)任选在组分(G)和(H)的存在下反应, 其中优选将来自阶段(1a)的预加合物加入组分(A<sub>4</sub>)和/或(A<sub>5</sub>)中,

其中阶段(i)和(ii)的反应在两个独立的反应器或在一个反应器中进行, 并且控制使得产生 50-95%, 优选 70-95%, 更优选 90-95 重量%如下通式的主要产物:



以及 50-5%, 优选 30-5%, 更优选小于 10-5 重量%如下通式的基本副产物:



和/或



和/或

(A<sub>9/10</sub>)-(C<sub>1</sub>)-(A<sub>4/5</sub>)-(C<sub>1</sub>)-(A<sub>9/10</sub>)

和/或

(A<sub>9/10</sub>)-(C<sub>1</sub>)-(A<sub>4/5</sub>)-(C<sub>1</sub>)-(A<sub>4/5</sub>)

和/或

(A<sub>4/5</sub>)-(C<sub>1</sub>)-(A<sub>4/5</sub>)-(C<sub>1</sub>)-(A<sub>4/5</sub>)

和/或更高低聚物。

就其他变化方案而言，本发明涵盖官能化聚氨酯树脂在生产氟改性聚氨酯涂层中的用途。此用途的特征在于在阶段

a)中，在如下阶段中制备基料组分(I)：

a<sub>1</sub>) 使组分(A<sub>1</sub>)-(A<sub>33</sub>)、(B<sub>1</sub>)-(B<sub>5</sub>)和(C<sub>1</sub>)-(C<sub>6</sub>)以任何所需方式反应或进行加聚以得到组分(A)，其中任选存在组分(G)和(H)，

然后在阶段

a<sub>2.1.1</sub>)中，使组分(A)和(C)反应或进行加聚以得到预加合物，其中任选存在组分(G)和(H)，

然后在阶段

a<sub>2.1.2</sub>)中，任选使来自阶段 a<sub>2.1.1</sub>)的异氰酸根合官能预加合物与组分(B<sub>4</sub>)反应或进行加聚以得到预加合物，其中任选存在组分(G)和(H)，

然后在阶段

a<sub>2.1.3</sub>)中，使来自阶段 a<sub>2.1.1</sub>)或 a<sub>2.1.2</sub>)的异氰酸根合官能预加合物与组分(B<sub>1</sub>)、(B<sub>2</sub>)和(B<sub>5</sub>)反应或进行加聚以得到预加合物或异氰酸根合官能低聚氨基甲酸乙酯或聚氨酯预聚物，其中任选存在组分(G)和(H)，

然后在阶段

a<sub>2.1.4</sub>)中，任选使来自阶段 a<sub>2.1.3</sub>)的异氰酸根合官能预加合物与组分(B<sub>3</sub>)反应或进行加聚以得到异氰酸根合官能低聚氨基甲酸乙酯或聚氨酯预聚物，其中任选存在组分(G)和(H)，

或

a<sub>2.2.1</sub>) 使组分(C)与 10-90 重量%的组分(A)与(B)的预制备混合物反应或

进行加聚以得到预加合物，其中任选存在组分(G)和(H)，

然后

a<sub>2.2.2</sub>) 使来自阶段 a<sub>2.2.1</sub>)的预加合物与 90-10 重量%的组分(A)与(B)的预制备混合物反应或进行加聚以得到低聚氨基甲酸乙酯或聚氨酯预聚物，其中任选存在组分(G)和(H)，

或

a<sub>2.3</sub>) 使组分(A)、(B)和(C)在一个或多个阶段中反应或进行加聚以得到异氰酸根合官能低聚氨基甲酸乙酯或聚氨酯预聚物，其中任选存在组分(G)和(H)，

随后，

a<sub>3</sub>) 任选使来自阶段 a<sub>2.1.3</sub>)或 a<sub>2.1.4</sub>)或 a<sub>2.2.2</sub>)或 a<sub>2.3</sub>)的异氰酸根合官能低聚氨基甲酸乙酯或聚氨酯预聚物与组分(E)反应，其中任选存在组分(G)和(H)，

然后在阶段

a<sub>4</sub>)中，任选将来自阶段 a<sub>2.1.3</sub>)或 a<sub>2.1.4</sub>)或 a<sub>2.2.2</sub>)或 a<sub>2.3</sub>)或 a<sub>3</sub>)的氨基-和/或羟基-或异氰酸根合官能低聚氨基甲酸乙酯或聚氨酯预聚物用组分(D)反应或直接中和，

然后在阶段

a<sub>5</sub>)中，将来自阶段 a<sub>2.1.3</sub>)或 a<sub>2.1.4</sub>)或 a<sub>2.2.2</sub>)或 a<sub>2.3</sub>)或 a<sub>3</sub>)或 a<sub>4</sub>)的(中和)氨基-和/或羟基-或异氰酸根合官能低聚氨基甲酸乙酯或聚氨酯预聚物用组分(I)覆盖(overlay)并且将混合物分散，

然后在阶段

a<sub>6</sub>)中，任选使来自阶段 a<sub>5</sub>)的(中和)低聚氨基甲酸乙酯或聚氨酯预分散体或溶液与组分(E)反应或进行加聚，

然后在阶段

a<sub>7</sub>)中，任选通过再蒸馏将低聚氨基甲酸乙酯或聚氨酯预聚物分散体或溶液部分或完全除去组分(G)，

然后在阶段

b)中，任选使来自阶段 a)的基料组分(I)与固化组分(II)反应，最后在阶段

c)中, 通过将由阶段 a)或 b)得到的涂料体系施涂在任何所需基质上产生氟改性聚氨酯涂层,

以及任选在阶段 a)-c)中, 组分(F)以任何所需方式反应并且还存在配制组分(III)。

在本上下文中, 阶段 a<sub>1</sub>)-a<sub>6</sub>)中的反应应部分或完全进行, 优选其完全进行。在阶段 a<sub>6</sub>)中, 仍存在的任何游离异氰酸酯基团还可通过与组分(I)反应而消耗。作为阶段 a<sub>5</sub>)的替代方案, 可将来自阶段 a<sub>2.1.3</sub>)或 a<sub>2.1.4</sub>)或 a<sub>2.2.2</sub>)或 a<sub>2.3</sub>)或 a<sub>3</sub>)或 a<sub>4</sub>)的(中和)氨基-和/或羟基-或异氰酸根合官能低聚氨基甲酸乙酯或聚氨酯预聚物以任何所需的方式分散于组分(I)中, 或将组分(I)分散于这些预聚物中。

根据本发明, 同样作为阶段 a<sub>4</sub>)和 a<sub>5</sub>)的替代方案, 可将组分(D)作为初始进料以任何所需方式引入组分(I)中。

另外阶段 a<sub>1</sub>) 在 40-200 °C, 优选 60-180 °C 下, 阶段 a<sub>2</sub>)、a<sub>3</sub>)和 a<sub>4</sub>) 优选在 40-120 °C, 优选 80-100 °C 下进行。对于阶段 a<sub>5</sub>)和 a<sub>6</sub>), 期望 20-60 °C, 优选 30-50 °C 的温度。

关于阶段 b)和 c)本发明期望 10-50 °C, 优选 20-40 °C 的温度。

本发明进一步涉及官能化聚氨酯树脂在建筑或工业领域中用于基于水泥(混凝土、砂浆)、石灰、石膏、无水石膏、地聚合物(geopolymers)、粘土、搪瓷、机织织物和纺织品、玻璃、橡胶、木材和木基材料、人造石和天然石、真皮和合成革、陶瓷、塑料和玻璃纤维增强塑料(GRP)、金属和金属合金、纸、聚合物或复合材料的矿物和非矿物表面的永久防油、防水和防污涂层的用途。

官能化聚氨酯树脂可在建筑或工业领域中在如下应用中用于生产防油、防水和防污涂料体系:

- 任何种类的油漆和清漆
- 任何种类的涂料体系
- 任何种类的密封体系。

此外, 官能化聚氨酯树脂适用于在建筑或工业领域中在如下应用中用于生产防油、防水和防污涂料体系:

- 防涂鸦涂料
- 防污涂料
- 易清洁涂料
- 低积垢涂料
- 用于防涂鸦涂料的试剂
- 用于防污涂料的试剂
- 用于易清洁涂料的试剂
- 用于低积垢涂料的试剂
- 具有 Lotus-Effect® 的表面。

此外，官能化聚氨酯树脂可在建筑或工业领域中在如下应用中用于生产防油、防水和防污涂料体系：

- 阳台涂料
- 地面涂料
- 卷材涂料
- 屋顶(墙面板)涂料
- 烤漆
- 建筑外墙涂料
- 砖石建筑油漆
- 机织织物和纺织品涂料
- 木材和家具涂料
- 工业地板
- 皮革修整
- 填料、纳米粒子和颜料的表面改性
- 纸张涂料
- 镶木地板涂料
- PCC涂料体系
- 裂口桥接涂料
- 转动叶片涂料(风轮机)
- 船舶漆

■ 运动场表面体系，  
以及在建筑或工业领域中在如下应用中用于生产防油、防水和防污涂料体系：

- 密封
- 建筑保护
- 防腐蚀
- 瓷砖和接缝
- 粘合剂和密封剂
- 灰泥和装饰性腻子
- 外部绝缘和修整体系(EIFS)和外部绝缘体系(EIS)。

同样规定官能化聚氨酯树脂在建筑或工业领域中用于例如如下混凝土永久防油、防水和防污涂层和/或结块疏水化/疏油化：

- 现场拌制混凝土
- 混凝土产品(预制混凝土件、混凝土制品、浇灌混凝土石)
- 现场浇铸混凝土
- 喷注混凝土
- 预拌混凝土。

官能化聚氨酯树脂可以以单-或双组分形式毫无问题地施涂在待涂覆的基质上。在一组分施涂的情况下，单独使用基料组分(I)；在双组分施涂的情况下，基料组分(I)与固化组分(II)组合使用。

官能化聚氨酯树脂可以以  $1-1000\text{g/m}^2$  待涂覆基质的施用率，和/或以  $1-1000\mu\text{m}$  的涂层厚度施涂。

另外，本发明官能化聚氨酯树脂可以与任何种类的常规基料和/或由其制备的配制剂以任何所需组合使用。

补充的是可以与任何种类常规基料和/或由其制备的配制剂以任何所需组合在以下应用中使用官能化聚氨酯树脂：

- 底漆
- 第一面漆
- 第二面漆

- 密封剂。

同样规定官能化聚氨酯树脂在如下应用中与任何种类的常规基料和/或其制备的配制剂以任何所需组合使用：

- 修补

- retopping

- 混合体系结构。

本发明聚氨酯树脂的施涂通常通过由油漆和涂料技术已知的方法，例如流涂、浇灌、刀涂、辊涂、喷雾、刷涂、浸涂和滚涂进行。

如下实施例意欲更详细地阐明本发明。

### 实施例

#### 实施例 A: 氟改性中间体

##### 实施例 A.1

在装配有 KPG 搅拌器、空气冷凝器、内置温度计和氮气旋塞的四颈烧瓶中在氮气覆盖下装入 503.23g 异佛尔酮二异氰酸酯(Vestanat<sup>®</sup> IPDI, Degussa)和 0.20g 二月桂酸二丁锡(Aldrich)，并将此初始进料预热至 40℃。然后在 60℃下以使得内部温度不超过 80℃的速率逐滴加入 1000.00g OHN 为 127mgKOH/g 的全氟烷基醇(Fluowet<sup>®</sup> EA 612, Clariant)，同时彻底搅拌并冷却。其后在 80℃下搅拌约 1 小时。当达到理论 NCO 值时，在室温下以使得内部温度不超过 80℃的速率逐滴加入 238.04g 二乙醇胺(BASF)与 426.62g N-乙基吡咯烷酮(BASF)的混合物，同时彻底搅拌并冷却。其后在 80-60℃下另外搅拌约 ½ 小时，然后排出树脂。

外观	浅黄色树脂
OHN (溶液)	117 mgKOH/g
摩尔质量(固体树脂)	766 道尔顿
固体含量	80 重量%
溶剂含量	20 重量%

##### 实施例 A.2

程序如实施例 A.1。

使用 2000.00g 异佛尔酮二异氰酸酯(过量)。在阶段 1 后，使用薄膜蒸

发器将过量异佛尔酮二异氰酸酯汽提出。

外观	浅黄色树脂
OHN (溶液)	117 mgKOH/g
摩尔质量(固体树脂)	766 道尔顿
固体含量	80 重量%
溶剂含量	20 重量%

### 实施例 A.3

在装配有 KPG 搅拌器、空气冷凝器、内置温度计和氮气旋塞的四颈烧瓶中在氮气覆盖下装入 503.23g 异佛尔酮二异氰酸酯(Vestanat<sup>®</sup> IPDI, Degussa)和 0.20g 二月桂酸二丁锡(Aldrich), 并将此初始进料预热至 40℃。然后在 60℃下以使得内部温度不超过 80℃的速率逐滴加入 1000.00g OHN 为 127mgKOH/g 的全氟烷基醇(Fluowet<sup>®</sup> EA 612, Clariant), 同时彻底搅拌并冷却。其后在 80℃下搅拌约 1 小时。当达到理论 NCO 值时, 在室温下以使得内部温度不超过 80℃的速率逐滴加入 301.52g 二异丙醇胺(BASF)与 442.49g N-乙基吡咯烷酮(BASF)的混合物, 同时彻底搅拌并冷却。其后在 80-60℃下另外搅拌约 1/2 小时, 然后排出树脂。

外观	浅黄色树脂
OHN (溶液)	113 mgKOH/g
摩尔质量(固体树脂)	794 道尔顿
固体含量	80 重量%
溶剂含量	20 重量%

### 实施例 A.4

在装配有 KPG 搅拌器、空气冷凝器、内置温度计和氮气旋塞的四颈烧瓶中在氮气覆盖下装入 178.28g 基于己烷-1,6-二异氰酸酯且当量为 175 道尔顿的异氰脲酸酯(Desmodur<sup>®</sup> XP 2410, Bayer)和 0.02g 二月桂酸二丁锡(Aldrich), 并将此初始进料预热至 40℃。然后在 60℃下以使得内部温度不超过 80℃的速率逐滴加入 150.00g OHN 为 127mgKOH/g 的全氟烷基醇(Fluowet<sup>®</sup> EA 612, Clariant), 同时彻底搅拌并冷却。其后在 80℃下搅拌约 1 小时。当达到理论 NCO 值时, 在室温下以使得内部温度不超过 80℃

的速率逐滴加入 51.01g 异丙醇胺(BASF)与 94.83gN-乙基吡咯烷酮(BASF)的混合物,同时彻底搅拌并冷却。其后在 80-60℃下另外搅拌约½小时,然后排出树脂。

外观	浅黄色树脂
OHN (溶液)	80 mgKOH/g
摩尔质量(固体树脂)	1117 道尔顿
固体含量	80 重量%
溶剂含量	20 重量%

#### 实施例 A.5

在装配有 KPG 搅拌器、空气冷凝器、内置温度计和氮气旋塞的四颈烧瓶中在氮气覆盖下装入 621.42g 基于己烷-1,6-二异氰酸酯且当量为 183 道尔顿的异氰脲酸酯(Desmodur<sup>®</sup> N 3600, Bayer)和 0.20g 二月桂酸二丁锡(Aldrich),并将此初始进料预热至 40℃。然后在 60℃下以使得内部温度不超过 80℃的速率逐滴加入 500.00gOHN 为 127mgKOH/g 的全氟烷基醇(Fluowet<sup>®</sup> EA 612, Clariant),同时彻底搅拌并冷却。其后在 80℃下搅拌约 1 小时。其后在室温下以使得内部温度不超过 80℃的速率逐滴加入 565.96 gOHN 为 112.5mgKOH/g 的甲基聚乙二醇(M 500, Clariant),同时彻底搅拌并冷却。其后在 80℃下搅拌约 1 小时。当达到理论 NCO 值时,在室温下以使得内部温度不超过 80℃的速率逐滴加入 119.02g 二乙醇胺(BASF)与 447.27 gN-乙基吡咯烷酮(BASF)的混合物,同时彻底搅拌并冷却。其后在 80-60℃下另外搅拌约½小时,然后排出树脂。

外观	浅黄色树脂
OHN (溶液)	56 mgKOH/g
摩尔质量(固体树脂)	1593 道尔顿
固体含量	80 重量%
溶剂含量	20 重量%

#### 实施例 A.6

装配有 KPG 搅拌器、空气冷凝器、内置温度计和氮气旋塞的四颈烧瓶用于在氮气覆盖下在 70℃下经 1.5 小时 503.23g 异佛尔酮二异氰酸酯

(Vestanat<sup>®</sup> IPDI, Degussa)、260.78g 十四烷-1,2-二醇(Nitrochemie Aschau)和 0.20g 二月桂酸二丁锡(Aldrich)在彻底搅拌下的反应。在冷却至 50℃以后,在 60℃下以使得内部温度不超过 80℃的速率逐滴加入 500.00gOHN 为 127mgKOH/g 的全氟烷基醇(Fluowet<sup>®</sup> EA 612, Clariant),同时彻底搅拌并冷却。其后在 80℃下搅拌约 4 小时。当达到理论 NCO 值时,在室温下以使得内部温度不超过 80℃的速率逐滴加入 119.02g 二乙醇胺(BASF)与 341.43gN-乙基吡咯烷酮(BASF)的混合物,同时彻底搅拌并冷却。其后在 80℃下另外搅拌约 1/2 小时,然后排出树脂。

外观	浅黄色树脂
OHN (溶液)	74mgKOH/g
摩尔质量(固体树脂)	1219 道尔顿
固体含量	80 重量%
溶剂含量	20 重量%

#### 实施例 A.7

装配有 KPG 搅拌器、空气冷凝器、内置温度计和氮气旋塞的四颈烧瓶用于在氮气覆盖下在 70℃下经 1.5 小时 503.23g 异佛尔酮二异氰酸酯(Vestanat<sup>®</sup> IPDI, Degussa)、324.29g 十八烷-1,2-二醇(Nitrochemie Aschau)和 0.20g 二月桂酸二丁锡(Aldrich)在彻底搅拌下的反应。在冷却至 50℃以后,在 60℃下以使得内部温度不超过 80℃的速率逐滴加入 500.00gOHN 为 127mgKOH/g 的全氟烷基醇(Fluowet<sup>®</sup> EA 612, Clariant),同时彻底搅拌并冷却。其后在 80℃下搅拌约 4 小时。当达到理论 NCO 值时,在室温下以使得内部温度不超过 80℃的速率逐滴加入 119.02g 二乙醇胺(BASF)与 357.31gN-乙基吡咯烷酮(BASF)的混合物,同时彻底搅拌并冷却。其后在 80℃下另外搅拌约 1/2 小时,然后排出树脂。

外观	浅黄色树脂
OHN (溶液)	70mgKOH/g
摩尔质量(固体树脂)	1275 道尔顿
固体含量	80 重量%
溶剂含量	20 重量%

**实施例 B: 氟改性聚氨酯分散体****实施例 B.1**

将装配有 KPG 搅拌器、空气冷凝器、内置温度计和氮气旋塞的四颈烧瓶中，将 94.34g 异佛尔酮二异氰酸酯(Vestanat<sup>®</sup> IPDI, Degussa)、18.50g 来自实施例 A.1 的氟改性中间体、0.1g 二月桂酸二丁锡(Aldrich)与 25.00g N-乙基吡咯烷酮(BASF)的混合物在氮气覆盖下在 60-70℃下搅拌 2 小时。在将 100.00g OHN 为 56.1mgKOH/g 的聚碳酸酯二醇(Desmophen<sup>®</sup> C1200, Bayer)和 7.50g 丁烷-1,4-二醇(BASF)加入预加合物中以后，将混合物在氮气覆盖下在 80-90℃下另外搅拌 1.5 小时。在将 9.50g 二羟甲基丙酸(GEO Specialty Chemicals)另外加入预加合物中以后，将混合物在氮气覆盖下在 80-90℃下另外搅拌 2 小时直至达到计算的 NCO 含量(理论: 6.63 重量%)。然后将预聚物冷却至 70℃，用 6.45g 三乙胺(BASF)中和，用 305.84g 水覆盖，分散，然后用 38.66g 乙二胺(在水中 25 重量%，BASF)增链。这得到稳定的氟改性聚氨酯分散体。

外观	半透明液体
固体含量	40 重量%
溶剂含量	4.74 重量%

**实施例 B.2**

程序例如如 B.1。

使用 18.50g 来自实施例 A.2 的氟改性中间体。

外观	半透明液体
固体含量	40 重量%
溶剂含量	4.74 重量%

**实施例 B.3**

在装配有 KPG 搅拌器、空气冷凝器、内置温度计和氮气旋塞的四颈烧瓶中，将 94.05g 异佛尔酮二异氰酸酯(Vestanat<sup>®</sup> IPDI, Degussa)、18.50g 来自实施例 A.3 的氟改性中间体、0.10g 二月桂酸二丁锡(Aldrich)与 25.00g N-乙基吡咯烷酮(BASF)的混合物在氮气覆盖下在 60-70℃下搅拌 2 小时。在将 100.00g OHN 为 56.1mgKOH/g 的聚碳酸酯二醇(Desmophen<sup>®</sup> C1200,

Bayer)和 7.50g 丁烷-1,4-二醇(BASF)加入预加合物中以后,将混合物在氮气覆盖下在 80-90℃下另外搅拌 1.5 小时。在将 9.50g 二羟甲基丙酸(GEO Specialty Chemicals)另外加入预加合物中以后,将混合物在氮气覆盖下在 80-90℃下另外搅拌 2 小时直至达到计算的 NCO 含量(理论: 6.61 重量%)。然后将预聚物冷却至 70℃,用 6.45g 三乙胺(BASF)中和,用 305.45g 水覆盖,分散,然后用 38.54g 乙二胺(在水中 25 重量%, BASF)增链。这得到稳定的氟改性聚氨酯分散体。

外观	半透明液体
固体含量	40 重量%
溶剂含量	4.74 重量%

#### 实施例 B.4

在装配有 KPG 搅拌器、空气冷凝器、内置温度计和氮气旋塞的四颈烧瓶中,将 96.15g 异佛尔酮二异氰酸酯(Vestanat<sup>®</sup> IPDI, Degussa)、27.75 g 来自实施例 A.4 的氟改性中间体、0.10g 二月桂酸二丁锡(Aldrich)与 25.00g N-乙基吡咯烷酮(BASF)的混合物在氮气覆盖下在 60-70℃下搅拌 2 小时。在将 100.00g OHN 为 56.1mgKOH/g 的聚碳酸酯二醇(Desmophen<sup>®</sup> C1200, Bayer)和 7.50g 丁烷-1,4-二醇(BASF)加入预加合物中以后,将混合物在氮气覆盖下在 80-90℃下另外搅拌 1.5 小时。在将 10.00g 二羟甲基丙酸(GEO Specialty Chemicals)另外加入预加合物中以后,将混合物在氮气覆盖下在 80-90℃下另外搅拌 2 小时直至达到计算的 NCO 含量(理论: 6.46 重量%)。然后将预聚物冷却至 70℃,用 g 三乙胺(BASF)中和,用 318.78g 水覆盖,分散,然后用 39.40g 乙二胺(在水中 25 重量%, BASF)增链。这得到稳定的氟改性聚氨酯分散体。

外观	半透明液体
固体含量	40 重量%
溶剂含量	4.84 重量%

#### 实施例 B.5

在装配有 KPG 搅拌器、空气冷凝器、内置温度计和氮气旋塞的四颈烧瓶中,将 56.54g 异佛尔酮二异氰酸酯(Vestanat<sup>®</sup> IPDI, Degussa)、18.50 g

来自实施例 A.5 的氟改性中间体、0.10g 二月桂酸二丁锡(Aldrich)与 17.00g N-乙基吡咯烷酮(BASF)的混合物在氮气覆盖下在 60-70℃下搅拌 2 小时。在将 100.00g OHN 为 56.1mgKOH/g 的聚碳酸酯二醇(Desmophen<sup>®</sup> C1200, Bayer)和 1.75 g 丁烷-1,4-二醇(BASF)加入预加合物中以后, 将混合物在氮气覆盖下在 80-90℃下另外搅拌 1.5 小时。在将 6.50g 二羟甲基丙酸(GEO Specialty Chemicals)另外加入预加合物中以后, 将混合物在氮气覆盖下在 80-90℃下另外搅拌 2 小时直至达到计算的 NCO 含量(理论: 5.33 重量%)。然后将预聚物冷却至 70℃, 用 3.68g 三乙胺(BASF)中和, 用 192.54g 水覆盖, 分散, 然后用 24.46g 乙二胺(在水中 25 重量%, BASF)增链。这得到稳定的氟改性聚氨酯分散体。

外观	半透明液体
固体含量	45 重量%
溶剂含量	4.92 重量%

#### 实施例 B.6

在装配有 KPG 搅拌器、空气冷凝器、内置温度计和氮气旋塞的四颈烧瓶中, 将 98.45g 异佛尔酮二异氰酸酯(Vestanat<sup>®</sup> IPDI, Degussa)、30.00g 来自实施例 A.6 的氟改性中间体、0.10g 二月桂酸二丁锡(Aldrich)与 25.00g N-乙基吡咯烷酮(BASF)的混合物在氮气覆盖下在 60-70℃下搅拌 2 小时。在将 100.00g OHN 为 56.1mgKOH/g 的聚碳酸酯二醇(Desmophen<sup>®</sup> C1200, Bayer)和 8.00g 丁烷-1,4-二醇(BASF)加入预加合物中以后, 将混合物在氮气覆盖下在 80-90℃下另外搅拌 1.5 小时。在将 11.75g 二羟甲基丙酸(GEO Specialty Chemicals)另外加入预加合物中以后, 将混合物在氮气覆盖下在 80-90℃下另外搅拌 2 小时直至达到计算的 NCO 含量(理论: 6.05 重量%)。然后将预聚物冷却至 70℃, 用 7.98g 三乙胺(BASF)中和, 用 330.23g 水覆盖, 分散, 然后用 37.86g 乙二胺(在水中 25 重量%, BASF)增链。这得到稳定的氟改性聚氨酯分散体。

外观	半透明液体
固体含量	40 重量%
溶剂含量	4.77 重量%

**实施例 B.7**

在装配有 KPG 搅拌器、空气冷凝器、内置温度计和氮气旋塞的四颈烧瓶中，将 98.11g 异佛尔酮二异氰酸酯(Vestanat<sup>®</sup> IPDI, Degussa)、30.00g 来自实施例 A.7 的氟改性中间体、0.10g 二月桂酸二丁锡(Aldrich)与 25.00g N-乙基吡咯烷酮(BASF)的混合物在氮气覆盖下在 60-70℃下搅拌 2 小时。在将 100.00g OHN 为 56.1mgKOH/g 的聚碳酸酯二醇(Desmophen<sup>®</sup> C1200, Bayer)和 8.00g 丁烷-1,4-二醇(BASF)加入预加合物中以后，将混合物在氮气覆盖下在 80-90℃下另外搅拌 1.5 小时。在将 11.75g 二羟甲基丙酸(GEO Specialty Chemicals)另外加入预加合物中以后，将混合物在氮气覆盖下在 80-90℃下另外搅拌 2 小时直至达到计算的 NCO 含量(理论: 6.04 重量%)。然后将预聚物冷却至 70℃，用 7.98g 三乙胺(BASF)中和，用 329.76g 水覆盖，分散，然后用 37.72g 乙二胺(在水中 25 重量%，BASF)增链。这得到稳定的氟改性聚氨酯分散体。

外观	半透明液体
固体含量	38 重量%
溶剂含量	4.78 重量%

**组分列表****(I) 基料组分****(A) 氟改性(聚合)疏水化且疏油化组分****(A<sub>1</sub>) (全)氟烷基醇组分****(A<sub>2</sub>) (全)氟烷基亚烷基胺组分****(A<sub>3</sub>) 氟改性大单体或远螯组分****(A<sub>4</sub>) 氨基醇组分****(A<sub>5</sub>) 巯基醇组分****(A<sub>6</sub>) 单官能六氟氧化丙烯组分****(A<sub>7</sub>) 二官能六氟氧化丙烯组分****(A<sub>8</sub>) 羧基组分****(A<sub>9</sub>) 单官能聚亚烷基二醇组分**

- (A<sub>10</sub>) 单官能聚氧亚烷基胺组分
- (A<sub>11</sub>) 三嗪组分
- (A<sub>12</sub>) 羟基羧酸组分
- (A<sub>13</sub>) NCN 组分
- (A<sub>14</sub>) 多官能聚亚烷基二醇组分
- (A<sub>15</sub>) 多官能聚氧亚烷基胺组分
- (A<sub>16</sub>) (全)氟烷基链烷羧酸组分
- (A<sub>17</sub>) (不)饱和脂肪醇组分
- (A<sub>18</sub>) (不)饱和脂肪胺组分
- (A<sub>19</sub>) (不)饱和脂肪酸组分
- (A<sub>20</sub>) 环氧化物组分
- (A<sub>21</sub>) (不)饱和甘油三酸脂组分
- (A<sub>22</sub>) 羟基-和环氧官能(不)饱和甘油三酸脂组分
- (A<sub>23</sub>) (全)氟烷基氧化烯组分
- (A<sub>24</sub>) 羟基官能环氧化物组分
- (A<sub>25</sub>) 环氧官能氧杂环丁烷组分
- (A<sub>26</sub>) 环丙烷组分
- (A<sub>27</sub>) 环丁烷组分
- (A<sub>28</sub>) 羟基官能内酯组分
- (A<sub>29</sub>) 氟改性(甲基)丙烯酸酯组分
- (A<sub>30</sub>) 潜固化组分
- (A<sub>31</sub>) (全)氟烷基亚烷基异氰酸酯组分
- (A<sub>32</sub>) (全)氟烷基链烷羧酸衍生物组分
- (A<sub>33</sub>) 多面低聚倍半硅氧烷组分
- (A<sub>34</sub>) 1-氧化烯组分
- (B) 多元醇组分
  - (B<sub>1</sub>) 低分子质量多元醇组分
  - (B<sub>2</sub>) 疏水改性、低分子质量多元醇组分
  - (B<sub>3</sub>) 可阴离子改性和/或可阳离子改性多元醇组分

- (B<sub>4</sub>) 非离子亲水、聚合多元醇组分
- (B<sub>5</sub>) 高分子质量(聚合)多元醇组分
- (C) 多异氰酸酯组分
- (C<sub>1</sub>) 二官能多异氰酸酯组分
- (C<sub>2</sub>) 具有3或更大官能度的多异氰酸酯组分
- (C<sub>3</sub>) 用脲二酮基团改性的多异氰酸酯组分
- (C<sub>4</sub>) 用磺酸钠基团改性的多异氰酸酯组分
- (C<sub>5</sub>) 用不饱和基团改性的多异氰酸酯组分
- (C<sub>6</sub>) 用酯基团改性的多异氰酸酯组分
- (D) 中和组分
- (E) (聚合)增链剂和/或链终止剂组分
- (F) 反应性纳米粒子组分
- (G) 溶剂组分
- (H) 催化剂组分
- (I) 水
- (J) 配制组分
- (II) 固化组分。