

亲水改性多异氰酸酯

张发爱 王云普* 柴春鹏

(西北师范大学高分子研究所 兰州 730070)

摘 要 介绍了多异氰酸酯亲水改性的三种主要方法,即用聚乙二醇单醚进行的非离子改性、用含有羟基和阴离子或阳离子基团的化合物进行的离子改性以及同时采用以上两种方法进行的混合改性,讨论了影响多异氰酸酯亲水改性的因素。

关键词 多异氰酸酯 亲水改性 离子改性 非离子改性

Hydrophilically-Modified Polyisocyanate

Zhang Faai, Wang Yunpu*, Chai Chunpeng

(Institute of Polymer, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract Three main methods of preparing hydrophilically-modified polyisocyanate were introduced, that is, modified with nonionic type monoether poly(ethylene glycol), modified with ionic type compounds containing hydroxyl and ionic groups, and modified with above two methods together. Some factors affecting the modification of polyisocyanate were discussed.

Key words Polyisocyanate, Hydrophilically-modified, Ionic modification, Nonionic modification

多异氰酸酯是聚氨酯工业最重要的原材料。最近几年来,由于不断增长的环保法规要求,水分散性多异氰酸酯在许多领域里得到了广泛的应用。例如作为交联剂组分^[1~9],与含羟基组分组成水性双组分聚氨酯涂料,可室温固化,涂料的耐水性、耐溶剂性达到了传统溶剂型聚氨酯涂料的性能,应用在汽车、木器、工业维护、塑料等领域。在水性粘合剂和密封剂分散体系中作为添加剂,改进了粘合剂对各种材料的附着力、耐热性和耐溶剂性^[10]。在纺织工业上因其对环境友好可作为纺织品成型材料的交联剂^[11]。也作为添加剂改进纸张的湿强度^[12]。

多异氰酸酯有芳香族和脂肪(环)族两大类,它们可生成许多衍生物,如异氰脲酸酯、脲二酮、缩二脲、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯和加成物等。这些多异氰酸酯由于亲油性较强,因此不能直接分散或乳化在水中,必须对其进行适当处理,也即进行亲水改性,才能用于水性体系中,与含羟基官能团的水性分散体进行交联固化。多异氰酸酯亲水改性的方法主要有:(1)使用亲水的聚醚多元醇的羟基烷基醚进行非离子亲水改性;(2)在其分子中引入阴离子或阳离子基团进行离子改性;(3)用以上两种方法进行混合改性。本文介绍了这三种改性方法,并讨论了影响亲水改性的各种因素。

张发爱 男, 38 岁, 高级工程师, 博士生, 现从事水性涂料和树脂的研究。*联系人

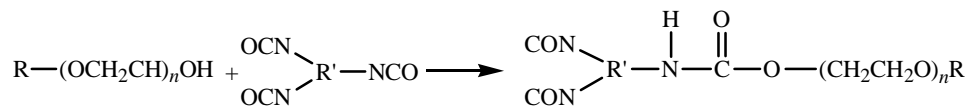
2003-03-03 收稿, 2003-07-04 修回

1 亲水改性多异氰酸酯

早期使用阳离子型、阴离子型或非离子型的外部乳化剂来实现多异氰酸酯的水溶。但该方法存在乳化剂用量大、分散后颗粒较粗、贮存稳定性差、胶层物理机械性能不好、耐水性差等缺点。对于应用在双组分水性聚氨酯体系的多异氰酸酯组分,要求其具有一定的贮存稳定性(6 个月以上),容易分散或乳化在含羟基组分中,且满足一定的性能要求,因此不能采用添加常规的乳化剂的方法来制备,而离子或非离子改性成为唯一的方法。

1.1 非离子亲水改性多异氰酸酯

非离子亲水改性多异氰酸酯是通过在其结构中引入亲水的非离子基团获得亲水性的。这是目前亲水改性多异氰酸酯最主要的方法。含有亲水非离子基团的化合物主要是聚乙二醇单醚,如聚乙二醇单甲醚、聚乙二醇单丁醚等,有时也用聚乙二醇和聚丙二醇的共聚物单醚来制备。改性剂聚乙二醇单醚结构中含有的亚乙氧基单元($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)提供亲水性,端基的 $-\text{OH}$ 与多异氰酸酯的 $-\text{NCO}$ 基团反应将其引入多异氰酸酯分子结构中。反应式如下:



其中 R 为 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 等, R' 为多异氰酸酯的烃基部分。也可采用含有羟基基团的聚乙烯吡咯烷酮来改性。

1.1.1 用聚乙二醇单醚改性 (1)改性芳香族多异氰酸酯 Johnson 等^[13]制备了芳香族多异氰酸酯的乳液,将分子量为 600~1100 的聚乙二醇单甲醚和二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、多苯基多亚甲基多异氰酸酯(PAPI)的反应产物(端基为 NCO 基团)作为表面活性剂,再与较多量的 MDI、TDI、或 PAPI 混合,在高速搅拌下将其乳化在水中制得成品。也可采用一步法原位合成,即将聚乙二醇单甲醚直接加入到芳香族多异氰酸酯中,反应后高速搅拌乳化在水中制得。聚乙二醇单甲醚也可用聚乙二醇单乙醚、聚乙二醇单丁醚等代替。

芳香族多异氰酸酯由于其易与水反应,生成二氧化碳,且容易引起漆膜黄变,因此在涂料中应用有限,主要用于粘合剂和泡沫塑料。Hombach 等^[14]制备了水可乳化的芳香族多异氰酸酯,它含有两个以上的异氰酸酯官能团,其官能度 ≥ 2.2 ,它是由 ≥ 3 官能度的芳香族多异氰酸酯或 ≥ 2.2 官能度的多异氰酸酯混合物与乳化剂混合乳化而成。乳化剂为含有 10 个以上亚乙氧基单元的羟基非离子聚醚与芳香族多异氰酸酯的 NCO 基团反应产品。水可乳化的芳香族多异氰酸酯作为水性粘合剂的添加剂,可以提高粘合剂的粘接能力、高温下的稳定性和耐化学品性。如将该改性多异氰酸酯 2% 加入到水性聚氨酯分散体粘合剂中,可提高在 PVC 板材上的热粘接稳定性;将该改性多异氰酸酯 2% 加到氯丁橡胶的水性分散体中,可提高水性分散体对桉木板的干剪切强度和湿剪切强度;将该改性多异氰酸酯加在醋酸乙烯酯/马来酸酐的共聚物的水分散体和醋酸乙烯酯/乙烯的水分散体中也有相同的效果。

非离子聚(乙二醇-丙二醇)单丁醚亲水改性的粗 MDI 可用来与聚醚多元醇或聚酯多元醇进行交联^[15],用于玻璃纤维粘合剂和涂料组分,可减少溶剂含量,提高与底材的附着力。

(2)改性脂肪(环)族多异氰酸酯。Rudolf 等^[10]制备了亲水改性脂肪(环)族多异氰酸酯。它是由至少 10 个亚乙氧基单元的含羟基聚醚与多异氰酸酯的反应物作为乳化剂,再与多异氰酸酯混

合后得到的。改性后的多异氰酸酯容易分散在水中，主要作为粘合剂的添加剂。为了得到超细分散的多异氰酸酯，就需要较高的乳化剂含量，但是乳化剂含量过高时，分散后的多异氰酸酯常常结晶。Jacobs 等^[16]使用少于 10 个亚乙氧基单元的含羟基聚醚改性脂肪族多异氰酸酯，它可以用手工搅拌分散在水中形成稳定的分散体，即使在高的聚醚含量时也无结晶倾向。但是较低分子量的聚醚会使改性多异氰酸酯中异氰酸酯含量减低，也使多异氰酸酯官能度减少。用它们来制备的双组分聚氨酯涂料对水敏感，涂料储存期较短，在固化时需要较多量的异氰酸酯交联剂，制成的涂料光泽较差。

(3)改性异氰脲酸酯。Jacobs^[17]使用聚(乙二醇-丙二醇)单丁醚来改性己二异氰酸酯(HDI)三聚体或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)的三聚体，改性后的产物作为固化剂，与水性聚氨酯分散体配合制备双组分聚氨酯涂料。该涂料可以室温固化，并具有良好的硬度、柔软性、耐溶剂性和光泽。

Brahm 等^[18]使用聚乙二醇单醚改性 TDI 三聚体和 HDI 三聚体的混合物，与含羟基丙烯酸酯分散体配合，制得用于木器的水性双组分聚氨酯涂料，具有快干、硬度和光泽高、透明度好等特点；单独用 TDI 三聚体或 HDI 三聚体制得的涂料，只能得到不透明的涂层。

Laas 等^[19]使用分子量为 350 的聚乙二醇单甲醚分别改性 HDI 异氰脲酸酯、含脲二酮的 HDI 异氰脲酸酯，改性后的多异氰酸酯很容易与水混合。在与水混合后的 5h 时，其异氰酸酯含量减低在 10% 以下，24h 后仍然为稳定乳液，无任何沉淀发生。当与丙烯酸分散体混合时，手工搅拌即可形成均相稳定的体系，形成的涂膜有光泽，耐溶剂性好。而聚乙二醇单甲醚的分子量为 750 时，亲水改性后的多异氰酸酯贮存时有结晶产生；当采用分子量为 2150 的聚{乙二醇(80%)-丙二醇(20%)}单丁醚时，亲水改性后的多异氰酸酯与含羟基组分配合，形成的漆膜无光泽。

Laas 等^[20]报道了用含羟基聚乙二醇甲醚改性 HDI 异氰脲酸酯后，加催化剂使异氰酸酯与氨基甲酸酯进行脲基甲酸酯反应，所得亲水改性的多异氰酸酯容易用手工搅拌于水中，24h 后仍具有良好的稳定性；而不用脲基甲酸酯化处理的产品，需用磁力搅拌器分散在水中，2h 后有白色沉淀产生。

使用 ϵ -己内酯和聚乙二醇单甲醚作为 HDI 异氰脲酸酯的改性剂^[21]，克服了结晶化的问题，减低了形成的涂膜的水敏感性，改性后的产品可用于许多领域，特别是水性涂料的交联剂。

(4)改性加成物或预聚物。使用 TDI-TMP(三羟甲基丙烷)加成物与聚乙二醇甲醚反应制得亲水改性的多异氰酸酯，用来配制水性双组分涂料，有较长的活化期，可达到溶剂型聚氨酯涂料的硬度，而干燥时间和可打磨时间比常规溶剂型涂料为短^[22]。也有使用 HDI 和聚醚多元醇的预聚物与聚乙二醇甲醚反应来制得亲水改性的多异氰酸酯的报道^[23]。

Thorne 等^[24]制备了可乳化在水中的多异氰酸酯的混合物，它是由含叔异氰酸酯基团的多异氰酸酯如四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯(TMXDI)与含羟基的亲水聚醚的反应产品作为功能低聚物，再与含叔异氰酸酯基团的多异氰酸酯混合而成。TMXDI 由于甲基的位阻作用，减缓了水与异氰酸酯的反应。该混合物可作为水性涂料的成膜聚合物，用其配制的涂料有较长的活化期和较高的光泽，可制得底漆、色漆和清漆。

1.1.2 其它改性 含羟基基团的聚乙烯吡咯烷酮改性 HDI 三聚体后可与水性丙烯酸树脂交联，

作为水性粘合剂和涂料的添加剂,能提高粘合剂对金属的粘接强度,增加固化速度和涂层的硬度^[25]。HDI 三聚体与 *N*-(3-三甲氧基硅烷)天冬氨酸二乙酯、聚乙二醇单甲醚反应来制得水可分散的多异氰酸酯,可用于水性双组分涂料、粘合剂和密封剂等^[26]。

1.2 离子改性

使用同时含有羟基和阴离子或阳离子基团的化合物与多异氰酸酯反应,也可以为多异氰酸酯提供亲水性。含阴离子基团的化合物包括羧酸盐和磺酸盐,含阳离子基团的化合物包括叔胺盐、季胺盐和磺胺盐等。

1.2.1 阴离子改性 将 2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)和 HDI 的脲二酮/HDI 三聚体的加成物用 *N*-甲基吗啉中和后,可作为水溶性丙烯酸树脂的交联剂^[27]。中和剂可选用其它对异氰酸酯呈惰性的叔胺,如三乙胺、*N*-甲基吡咯、*N*-甲基哌啶,也可使用对异氰酸酯活性的叔醇胺,如三乙醇胺、*N*-甲基二乙醇胺、*N,N*-二甲基乙醇胺等。

用含亚乙氧基单元的组分改性多异氰酸酯,在实际应用中存在着耐水性不良的缺点,通过采用含羧基基团组分使之亲水改性,耐水性得到了改善,但同时在体系 pH 低于 5 时,与含羟基组分相容性差,难以制得性能良好的涂料;提高 pH,可减低体系的活化期;此外,含羧基的多异氰酸酯只有在未中和时,才有适当的保存期限。HDI 三聚体与 2-羟乙基磺酸和三乙胺反应,制得可水溶的多异氰酸酯^[28],容易进入水性涂料和粘合剂组分中且相容性好,不增加体系的亲水性。

1.2.2 阳离子改性 IPDI 三聚体、亚乙氧基化的 3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷树脂与 *N*-羟乙基甲基吗啉反应,用硫酸二甲酯烷基化后,用乳酸中和得到阳离子改性的水可分散的多异氰酸酯^[29]。当其与阳离子稳定的聚氨酯水分散体一起使用时,活化期达 8h,远远超过阴离子稳定的体系,可用于木器、混凝土、金属表面,也可用于汽车底漆。

与以上改性方法相比较,阳离子改性方法使用较少,这主要是因为该法使用的含羟基树脂合成比较复杂、可供使用产品较少,同时亲水改性多异氰酸酯时,步骤较多、成本较高,应用价值不大。

1.3 混合改性

可以采用阴离子和非离子混合改性的方法来制备水可溶的多异氰酸酯。例如,用 HDI 三聚体与 DMPA 和聚(乙二醇-丙二醇)丁醚反应可得到贮存稳定的亲水改性多异氰酸酯,减低了结晶化的倾向,减少了漆膜的水敏感性,并具有良好的漆膜性能^[30]。

以上介绍的三种亲水改性多异氰酸酯方法中,最主要和常用的方法是用聚乙二醇单醚改性,但引入的亚乙氧基单元存在耐水性的问题。离子改性的方法改进了耐水性,但对体系的 pH 有较高的要求。用混合改性的方法减少了漆膜对水的敏感性,也不必严格控制体系的 pH,因此具有良好的发展前景。

2 多异氰酸酯水溶性的影响因素

多异氰酸酯的水溶性取决于许多因素,如多异氰酸酯的类型、改性剂的类型、改性剂的分子量和改性剂的用量。

2.1 多异氰酸酯

多异氰酸酯的类型对其水溶性影响很大。芳香族多异氰酸酯与水反应快, 亲水改性后用途有限; 脂肪族异氰酸酯与水反应温和, 但直接用单体来进行改性实例不多; 异氰脲酸酯和加成物类型的多异氰酸酯与水反应缓慢, 稳定性好、品种较多、用途广泛。

在相同的改性剂类型、分子量和用量时, 改性的 HDI 三聚体较 MDI 更易溶于水^[16]。可分散在水中的多异氰酸酯官能度最好在 2.2 以上。要使多异氰酸酯容易分散在水中, 其异氰酸酯(NCO)含量最低在 12%, 最好 20% 以上。对于 NCO 含量低的多异氰酸酯, 如单体异氰酸酯与高分子量多元醇的反应产物, 粘度高, 即使亲水改性, 也很难使之溶于水。

在异氰酸酯中引入亲油基团, 可以降低水与异氰酸酯的反应速率, 同时保持亲水改性多异氰酸酯的稳定性。如利用亲水的聚乙二醇单醚和亲油的醇来改性多异氰酸酯, 减低了水的敏感性。HDI 和 1,3-丁二醇的加成物三聚后, 再与聚乙二醇单甲醚和蓖麻油酸单酯反应^[31], 提高了化学稳定性, 可作为非离子聚氨酯分散体(PUDs)的交联剂, 配制涂料或粘合剂。

2.2 改性剂

相同的多异氰酸酯 HDI 三聚体改性时, 改性剂用量在异氰酸酯量 10% 以下时, 很难溶解; 超过 10% 时, 用量越多, 水溶性越好。而改性剂分子量在 300~800 之间改性效果最好^[16]。通过对改性的多异氰酸酯水分散性的测定, 得出如下结论: 用来改性的聚醚分子量太高(大于 1000)或太低(小于 250), 或聚醚的用量太少(小于 8%), 都不能制得具有良好水分散性的多异氰酸酯。

聚醚改性剂的链越长, 与分散体混合越容易, 分散体的稳定性越强。在非离子亲水改性异氰酸酯中聚醚的含量越高, 分散体在水中的粘度越大。这是因为内相的浓度增加的缘故。改性聚醚的含量越大, 改性的多异氰酸酯的水溶解性越好, 但 NCO 与水的反应产生更多的 CO₂, 导致分散体在贮存时 pH 下降越快^[3,32]。改性聚醚的含量越大, 由于聚醚链的增塑作用, 固化膜的硬度越低, 漆膜在金属表面防潮性减低, 耐酸性下降。

如果用于改性的聚醚其重复单元—CH₂CH₂O—数超过 10, 多异氰酸酯会有结晶化的倾向。通过使用平均 5.0~9.9 个亚乙氧基单元的聚乙二醇单甲醚来改性脂肪(环)族的 HDI 多异氰酸酯, 可制得容易分散在水中的 HDI 多异氰酸酯, 即使在长期的贮存或在低温下也没有结晶的倾向, 在分散时不必使用高速分散机和有机溶剂。用它与含羟基的分散体一起使用, 可得到光泽高、水敏感性低、耐有机溶剂性能良好的涂层^[19]。

2.3 溶剂

水分散性多异氰酸酯有一个突出的问题, 即在贮存时会有异氰酸酯与水的反应发生。这会导致多异氰酸酯官能度减少、多异氰酸酯分子量增加以及二氧化碳气体产生。多异氰酸酯官能度减少, 当与含羟基聚合物配合制漆时, 会使成膜性能变差, 表现在较差的光泽、硬度、耐水和耐有机溶剂性能。多异氰酸酯分子量增加, 导致其粘度增加, 使涂料流动性变差、漆膜外观变差, 要改进外观需要加入有机溶剂来降低粘度。

对水可分散的亲水改性的异氰酸酯, 要求粘度较低, 这样可用较少的溶剂使之分散于水中。尽管聚乙二醇单醚有助于使脂肪(环)族异氰酸酯分散在水中, 为使其容易分散在水中, 常常需要将异氰酸酯溶解在溶剂中。如果使用的聚乙二醇单羟基醚是固体或半固体, 所得的改性的异氰酸酯也是固体, 要将其分散在水中, 也必须先溶解于溶剂。为使固体聚醚液化, 避免使用有

机溶剂, 可用含亚乙氧基和 1-甲基亚乙氧基单元的单羟基液体聚醚。

所使用的有机溶剂应该与多异氰酸酯有较好的相溶性, 并且不含有能与—NCO 反应的基团, 如醋酸酯类、醚类、酮类以及芳香族化合物。溶剂用量应尽可能少。

在亲水改性的多异氰酸酯中加入乳化剂和有机溶剂可以提高其在水中的稳定性。例如, 用聚乙二醇甲醚改性的 HDI 三聚体与阴离子表面活性剂和醋酸丁酯混合 6h 后, 其 NCO 含量仍能保持 96%; 而不含表面活性剂和溶剂的样品 2h 后 NCO 几乎全部反应; 改性多异氰酸酯与丙烯酸多元醇反应形成的漆膜, 24h 室温固化后, 含溶剂的多异氰酸酯比不含溶剂的异氰酸酯有较好的耐水性^[33]。这是因为溶剂减低了漆膜的最低成膜温度, 有利于漆膜更好的成膜, 同时使多异氰酸酯和多元醇更均匀分布。

有机溶剂可增加涂层和底材之间的粘接性能^[34], 因为溶剂减低了底材的表面张力, 增加了接触面积。适合的溶剂如 *N*-甲基吡咯烷酮和乙二醇单丁醚。溶剂影响干燥速率, 因此也影响涂层的性能。

2.4 耐水性

亲水改性的多异氰酸酯改善了与水性含羟基组分的相溶性, 但同时也带来了耐水性的问题。通过将亲水改性的多异氰酸酯与含氨基烷基三烷氧基硅烷反应, 可以降低漆膜的水敏感性。例如, 马来酸二乙酯和 3-氨基丙基三甲氧基硅烷的反应物, 与 HDI^[35]或 HDI 三聚体^[36]和聚乙二醇单甲醚反应制得硅烷改性的多异氰酸酯, 再与水溶性丙烯酸树脂配合制得底漆和面漆, 涂层具有良好的保光性, 同时也降低了浸水后的起泡。

通过使异氰酸酯与氨基甲酸酯反应生成脲基甲酸酯, 可以使用较少的聚乙二醇单醚来改性使之溶与水中, 这样改性的多异氰酸酯有较高的平均官能度, 所得漆膜硬度较高, 耐水性提高^[37]。

3 结语

亲水改性的多异氰酸酯正在逐步取代传统的溶剂型多异氰酸酯, 其应用越来越广泛。目前存在的主要问题是改性后的产品耐水性和稳定性还不能完全达到溶剂型产品的性能, 有时需要使用部分有机溶剂。这些都是亟待解决的课题。国外对多异氰酸酯亲水改性有许多专利报道, 并有产品开始销售, 而国内工作才刚刚起步, 在理论和实践上还缺乏深入研究, 希望本文能引起国内同行重视, 共同提高国内的多异氰酸酯研究水平, 促进聚氨酯工业的发展。

参考文献

- [1] P B Jacobs, P C Yu. J. Coat. Technol., 1993, 69(822): 45~50.
- [2] D E Fiori, D A Ley, R J Quinn. J. Coat. Technol., 2000, 72(902): 63~69.
- [3] Z W Wicks, D A Wicks, J W Rosthauser. Prog. Org. Coat., 2002, 44: 161~183.
- [4] C R Hegedus, A G Gilinski, R J Haney. J. Coat. Technol., 1996, 68(852): 51~61.
- [5] D E Fiori. Prog. Org. Coat., 1997, 32: 65~71.
- [6] C J Boudreaux, A Niroomand, T Jeannette. Eur. Coat. J., 1999, (6): 30~35.
- [7] 张发爱. 现代涂料与涂装, 2001, (2): 36~38.
- [8] 文秀芳. 合成材料与应用, 2001, (4): 14~16.
- [9] 瞿金清, 黎永津, 陈焕钦. 涂料工业, 2002, 11: 34~37.
- [10] H Rudolf, R Helmut, D Manfred. EP: 206,059, 1986.
- [11] E H Albert, L H Josef, P Joachim et al. EP: 560,161, 1993.
- [12] B Jansen, B Thiele, T Roick. USP: 6,310,172, 2001.

- [13] F Johnson, A M Wooler, O Bengtson et al. USP: 3,996,154, 1976.
- [14] R Hombach, H Reiff, W Wenzel et al. USP: 4,433,095, 1984.
- [15] P H Markusch, R E Tirpak, J W Rosthauser. USP: 5,372,875, 1994.
- [16] P B Jacobs, T A Potter. USP: 5,200,489, 1993.
- [17] P B Jacobs. USP: 5,194,487, 1993.
- [18] M Brahm, W Kremer, L Schmalstieg et al. USP: 5,563,207, 1996.
- [19] H-J Laas, T Hassel, W Kubitz et al. USP: 5,252,696, 1993.
- [20] H-J. Laas, R Halpaap, C Wamprecht. USP: 6,426,414, 2002.
- [21] H-J. Laas, M Brahm, R Halpaap. USP: 5,731,396, 1998.
- [22] L Schmalstieg, W Kremer, M Brahm et al. USP: 5,468,804, 1995.
- [23] Y Asahina, J Kanamaru. JP: 11,100,426,1999.
- [24] S J Thorne, A J Backhouse. USP: 5,202,377, 1993.
- [25] B Huckestein, H Renz, S Kothrade et al. USP: 5,780,542, 1998.
- [26] R R Roesler, M W Shaffer, P Yu et al. USP: 6,057,415, 2000.
- [27] J Mosbach, H-J Laas, W Kubitz et al. USP: 5,098,983, 1992.
- [28] K Haeberle. USP: 5,583,176, 1996.
- [29] J Schwindt, H Reiff, W Kubitz et al. USP: 5,459,197, 1995.
- [30] H-J Laas, R Rettig, R Halpaap et al. USP: 5,473,011, 1995.
- [31] Y Morikawa, K Uehara, S Konishi. USP: 5,373,050, 1994.
- [32] M Shaffer, D A Wicks. Polym. Mater. Sci. Eng., 1997, 77: 377.
- [33] S Watanabe, I Ibuki. USP: 5,852,111, 1998.
- [34] M A Blair, R A Ford. USP: 5,461,109, 1995.
- [35] W Hovestadt, L Schmalstieg, C Wamprecht et al. USP: 5,854,338, 1998.
- [36] R P Roesler, M Shaffer, P C Yu et al. EP: 949,284, 1999.
- [37] H-J Laas, R Halpaap, C Wamprecht. EP: 959,087, 2002.