

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610077669.6

[51] Int. Cl.

C08G 18/70 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/16 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C09D 175/08 (2006.01)

C09J 175/08 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 11 月 22 日

[11] 公开号 CN 1865312A

[51] Int. Cl. (续)

B05D 7/06 (2006.01)

B05D 7/02 (2006.01)

[22] 申请日 2006.4.24

[21] 申请号 200610077669.6

[30] 优先权

[32] 2005.4.25 [33] DE [31] 102005019430.3

[71] 申请人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 R·格特兹曼 E·吕曼 R·科普

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 徐 迅

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

基于二羟甲基丙酸的不含 N-甲基吡咯烷酮的聚氨基酯分散体

[57] 摘要

本发明涉及一种不含有 N-甲基吡咯烷酮和其它溶剂的水性聚氨基酯分散体,其中聚氨基酯是 A)与 B)、C)、D)和 E)的反应产物,其中:A)25 重量%至 90 重量%1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲酯基环己烷(IPDI)和 10 重量%至 75 重量%4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷的混合物,其中前述百分数以组分 A)的重量为基准计,B)一种或多种数均分子量(Mn)为 500 至 6000 的多元醇,C)一种或多种含有至少一个 OH-或 NH-官能团且含有一个羧基和/或羧酸根基的化合物,其中,以引入到聚氨基酯中的酸的总摩尔数为基准计,至少 50 摩尔%的酸基团是通过二羟甲基丙酸引入的,D)一种或多种数均分子量(Mn)低于 500 的多元醇和/或多胺,E)任选的一种或多种一元醇和/或

一元胺。本发明还涉及一种制备水性聚氨基酯分散体的方法,以及该水性聚氨基酯分散体在制备涂料或粘合剂中的应用。

1. 一种水性聚氨酯分散体，所述分散体不含有N-甲基吡咯烷酮和其它溶剂，且其中所述聚氨酯包括A)与B)、C)、D)和E)的反应产物，其中：

5 A)为25重量%至90重量%的1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲酯基环己烷(IPDI)和10重量%至75重量%的4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷的混合物，其中前述百分数以组分A)的重量为基准计，

B)为一种或多种数均分子量(Mn)为500至3000的多元醇，

10 C)为一种或多种含有至少一个OH-或NH-官能团且含有一个羧基和/或羧酸根基团的化合物，其中，以引入到聚氨酯中的酸的总摩尔数为基准计，至少50摩尔%的酸基团是通过二羟甲基丙酸引入的，

D)为一种或多种数均分子量(Mn)低于500的多元醇和/或多胺，

E)为任选的一种或多种一元醇和/或一元胺。

2. 如权利要求1所述的水性聚氨酯分散体，其特征在于，所述分散体还
15 含有一种或多种聚酯(甲基)丙烯酸酯F)和一种或多种光引发剂G)。

3. 如权利要求1所述的水性聚氨酯分散体，其特征在于，所述聚氨酯颗粒的粒度 ≤ 120 纳米。

4. 如权利要求1所述的水性聚氨酯分散体，其特征在于，所述组分B)包括一种或多种聚酯、聚醚、聚酯碳酸酯或聚碳酸酯。

20 5. 如权利要求1所述的水性聚氨酯分散体，其特征在于，所述组分B)包括一种或多种聚酯和一种或多种聚碳酸酯的混合物。

6. 如权利要求1所述的水性聚氨酯分散体，其特征在于，所述组分C)由二羟甲基丙酸组成。

7. 如权利要求2所述的水性聚氨酯分散体，其特征在于，所述聚酯(甲基)
25 丙烯酸酯F)含有一个或多个羟基，并通过化学方法引入到聚氨酯中。

8. 一种制备权利要求1所述的水性聚氨酯分散体的方法，其包括：i)使组分(B)、(C)、(D)和任选的(E)单独地以任意顺序或者作为混合物与组分(A)反应，以形成预聚物，所述预聚物在溶剂中以溶液的形式存在，ii)在将所

述预聚物分散在水中之前、分散在水中之时或分散在水中之后，中和组分C)，以及iii)将所述预聚物分散在水中，并通过蒸馏除去溶剂。

9.一种涂料或粘合剂，其由权利要求1所述的水性聚氨酯分散体制备。

10. 一种木材或塑料基材，其涂布有权利要求1所述的水性聚氨酯分散体。

基于二羟甲基丙酸的不含N-甲基吡咯烷酮的聚氨酯分散体

5 技术领域

本发明涉及水性聚氨酯分散体，该水性聚氨酯分散体含有作为亲水剂的二羟甲基丙酸，且是在不使用N-甲基吡咯烷酮的条件下制备的，还涉及它们作为高耐受性涂料组合物的应用。

10 技术背景

为了减少有机溶剂的发散，越来越多地使用水性涂料组合物来替代溶剂型体系。一类重要的水性涂料粘合剂是聚氨酯分散体。聚氨酯分散体的优点在于兼有重要性能，例如，耐化学性和承受机械负载。特别在涂布表面要承受强机械压力的地方，使用聚氨酯分散体是有利的。

15 在聚氨酯分散体(PUD)中，常常使用溶解性差的高熔点化合物二羟甲基丙酸(DMPA)来作为亲水性组分。但是，在制备PUD时常用的丙酮不能充分溶解DMPA，结果导致亲水剂不能充分地结合到聚合物主链中。所得分散体的储存稳定性不够。因此，DMPA与N-甲基吡咯烷酮(NMP)一起用作用于含DMPA的聚氨酯的溶剂。

20 最近对NMP毒物学的研究表明，NMP应归入有毒物质一类。

因此，本发明的目的是提供不含NMP且不含溶剂的聚氨酯分散体，该聚氨酯分散体含有DMPA作为亲水剂，并且在只借助于聚结助剂(如果合适的话)的情况下能在40℃稳定储存8周以上，得到透明的有光涂层，该涂层对脱色具有良好的耐受性。

25 DE-A4017525揭示了一种水性聚氨酯制品，在该制品中，使用不具有侧烷基的二异氰酸酯和具有至少一个侧烷基的二异氰酸酯的异氰酸酯混合物。在实施例1中，使用1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲酯基环己烷和4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷的混合物来制备聚氨酯。使用的离子型化

合物是以水溶液形式存在的N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙烷羧酸。该化合物只是在预聚物制备后与分散水一起加入，用于最终的增链和亲水改性。但是，这样的步骤对于DMPA来说是不可行的。

DE-A10221220描述了聚氨酯制品，该聚氨酯制品含有10重量%至60重量%的聚氨酯，并能形成光泽减少的涂层。该聚氨酯由不具有侧烷基的有机异氰酸酯组成。也可以使用具有侧烷基的有机异氰酸酯。用于制备聚氨酯制品的分散体是粒度很粗的，并且不具有所需的储存稳定性。

现已发现，通过使用含有规定比例的1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲酯基环己烷(IPDI)和4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷的异氰酸酯混合物来合成基于DMPA的聚氨酯，可以得到具有上述性质的储存稳定的产物。

发明内容

本发明涉及一种不含有N-甲基吡咯烷酮和其它溶剂的水性聚氨酯分散体，其中聚氨酯是A)与B)、C)、D)和E)的反应产物，其中：

15 A)为25重量%至90重量%的1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲酯基环己烷(IPDI)和10重量%至75重量%的4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷的混合物，其中前述百分数以组分A)的重量为基准计，

B)为一种或多种数均分子量(Mn)为500至3000的多元醇，

20 C)为一种或多种含有至少一个OH-或NH-官能团且含有一个羧基和/或羧酸根(carboxylate)基的化合物，其中，以引入到聚氨酯中的酸的总摩尔数为基准计，至少50摩尔%的酸基团是通过二羟甲基丙酸引入的，

D)为一种或多种数均分子量(Mn)低于500的多元醇和/或多胺，

E)为任选的一种或多种一元醇和/或一元胺。

25 本发明还涉及一种通过如下步骤来制备水性聚氨酯分散体的方法：i)使组分(B)、(C)、(D)和任选的(E)单独以任意顺序或作为混合物与组分(A)反应，形成预聚物，该预聚物在溶剂中，以溶液的形式存在，ii)在将预聚物分散在水中之前、分散在水中之时或分散在水中之后中和组分C)，iii)将预聚物分散在水中，并通过蒸馏除去溶剂。

本发明还涉及聚氨酯分散体在制备涂料或粘合剂中的应用。

在本发明的另一个实施方式中,聚氨酯分散体还含有聚酯(甲基)丙烯酸酯(F)和一种或多种光引发剂(G)。

本发明的聚氨酯分散体的聚氨酯聚合物颗粒的粒度 ≤ 120 纳米,优选 ≤ 100 纳米,更优选 ≤ 80 纳米。

具体实施方式

本发明的聚氨酯分散体含有5重量%至60重量%、优选15重量%至57重量%、更优选25重量%至55重量%的组分(A); 0.5重量%至65重量%、优选2重量%至55重量%、更优选5重量%至50重量%的组分(B); 0.5重量%至15重量%、优选2重量%至14重量%、更优选4重量%至12重量%的组分(C); 0.5重量%至18重量%、优选2重量%至12重量%、更优选4重量%至10重量%的组分(D); 和0至10重量%、优选0至7重量%、更优选0至2重量%的组分(E), 其中百分数以树脂固体的重量为基准计, 并且以组分(A)至(E)的重量为基准计, 百分数的加和等于100重量%。

在另一个实施方式中, 本发明的聚氨酯分散体含有5重量%至60重量%、优选15重量%至57重量%、更优选25重量%至55重量%的组分(A); 0.5重量%至65重量%、优选2重量%至55重量%、更优选5重量%至50重量%的组分(B); 0.5重量%至15重量%、优选2重量%至14重量%、更优选4重量%至12重量%的组分(C); 0.5重量%至18重量%、优选2重量%至12重量%、更优选4重量%至10重量%的组分(D); 0至10重量%、优选0至7重量%、更优选0至2重量%的组分(E); 0.5重量%至15重量%、优选2重量%至12重量%、更优选4重量%至10重量%的组分(F); 和0.1重量%至10重量%、优选0.5重量%至7重量%、更优选0.8重量%至5重量%的组分(G), 其中百分数以树脂固体的重量为基准计, 并且以组分(A)至(G)的重量为基准计, 百分数的加和等于100重量%。

组分(A)含有1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲酯基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯, IPDI)和4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷的混合物, 两者

的重量比为25重量%至90重量%、优选35重量%至80重量%、更优选45重量%至70重量%的IPDI和10重量%至75重量%、优选65重量%至20重量%、更优选55重量%至30重量%的4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷。

可以使用以固体聚氨酯树脂为基准计最高5重量%的官能度等于3和/或大于3的异氰酸酯，以使聚氨酯具有一定程度的支化或交联。例如，可通过二价异氰酸酯互相反应、从而使这些二价异氰酸酯的一部分异氰酸酯基衍生为异氰脲酸酯基、缩二脲基、脲基甲酸酯基、脲二酮或碳二亚胺基来制得此类异氰酸酯。因带有离子基团而具有亲水性的此类多异氰酸酯也是合适的。此类多异氰酸酯可具有大于3的高官能度。

10 合适的聚合物多元醇(B)的数均分子量为500至3000，优选为500至2500、更优选为650至2000，并选自用于制备聚氨酯的已知的多元醇。它们的OH官能度为1.8至5，优选为1.9至3，更优选1.9至2.0。它们包括聚酯类、聚醚类、聚碳酸酯类、聚酯碳酸酯类、聚缩醛类、聚烯烃类、聚丙烯酸酯类和聚硅氧烷类。优选的是聚酯类、聚醚类、聚酯碳酸酯类和聚碳酸酯类。
15 特别优选的是二官能聚酯碳酸酯类和聚碳酸酯类。聚酯类和聚碳酸酯类的混合物也特别优选作为聚合物多元醇(B)。

以引入到聚氨酯树脂中的酸的总摩尔数为基准计，组分(C)含有至少50摩尔%的二羟甲基丙酸。可以使用具有至少一个到三个(最多)羟基的低分子量($M_n < 300$ 克/摩尔)含羧基化合物。例子包括二羟甲基丁酸、羟基新戊酸、
20 N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙烷羧酸和(甲基)丙烯酸与多胺的反应产物(参见，例如，DE-A-19750186，第2页，II.52-57)。优选使用二羟甲基丙酸作为唯一的亲水性组分(C)。

合适的组分(D)包括数均分子量低于500的可用作增链剂的多元醇、氨基多元醇或多胺，诸如乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、1,2-、1,3-和1,4-丁二醇、
25 1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、环己烷-1,4-二甲醇、1,2-和1,4-环己二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、含有醚氧的二醇(诸如，二甘醇、三甘醇、四甘醇、二丙二醇、三丙二醇和聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇)、三羟甲基丙烷、丙三醇、胼、乙二胺、1,4-二氨基丁烷、异佛尔酮二胺、4,4'-二氨基二

环己基甲烷、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺和N-甲基二乙醇胺。优选作为组分D)的是1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、环己烷1,4-二甲醇、1,4-环己烷二醇、三羟甲基丙烷、乙二胺、1,4-二氨基丁烷、异佛尔酮二胺和二亚乙基三胺。

- 5 除了使用异氰酸酯-活性的多官能化合物外,还可以用单官能醇或胺(E)来对聚氨酯预聚物进行封端。合适的化合物(E)包括具有1-18个碳原子的脂族一元醇和/或一元胺,诸如乙醇、1-丙醇、2-丙醇、正丁醇、仲丁醇、正己醇及其异构体、2-乙基己醇、乙二醇单甲醚、二甘醇单甲醚、乙二醇单丁醚、二甘醇单丁醚、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、三丙二醇单甲醚、
- 10 二丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚、二丙二醇单丁醚、三丙二醇单丁醚、1-辛醇、1-十二烷醇、1-十六烷醇、月桂醇和硬脂醇、丁胺、丙胺、氨基乙醇、氨基丙醇、二乙醇胺或二丁胺。优选的是乙醇、正丁醇、乙二醇单丁醚、2-乙基己醇、1-辛醇、1-十二烷醇、1-十六烷醇、丁胺、丙胺、氨基乙醇、二甲基乙醇胺、氨基丙醇、二乙醇胺或二丁胺。特别优选的是正丁醇和乙
- 15 二醇单丁醚。

合适的(甲基)丙烯酸酯官能粘合剂F)是含有丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯单元的化合物。但组分F)用作本发明聚氨酯分散体的部分时,它们可用作涂料中的可辐射固化组分。

- 合适的丙烯酸酯官能粘合剂F)是丙烯酸或甲基丙烯酸(优选丙烯酸)与
- 20 单官能或多官能醇所形成的酯。这些酯对于NCO基团是呈惰性的。合适的醇的例子包括丁醇及其异构体、戊醇及其异构体、己醇及其异构体、庚醇及其异构体、辛醇及其异构体、壬醇及其异构体、和癸醇及其异构体,以及脂环族醇(诸如,异冰片、环己醇、烷基化的环己醇和二环戊醇)、芳脂族醇(诸如,苯氧基乙醇和壬基苯乙醇)、和四氢糠醇。另外,还可以使用这些
- 25 醇的烷氧基化衍生物。

合适的二元醇的例子包括乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二甘醇、二丙二醇、丁二醇及其同分异构体、新戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基己二醇、三丙二醇和这些醇的烷氧基化衍生物。优选的二元醇包括1,6-己二醇、二丙

二醇和三丙二醇。合适的三元醇包括丙三醇或三羟甲基丙烷或它们的烷氧基化衍生物。四元醇包括季戊四醇、双三羟甲基丙烷或它们的烷氧基化衍生物。

5 优选的对NCO呈惰性的丙烯酸酯官能粘合剂F)是二丙烯酸己二醇酯、二丙烯酸四甘醇酯、二丙烯酸二丙二醇酯、二丙烯酸三丙二醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯、二羟甲基丙烷四丙烯酸酯、四丙烯酸酯季戊四醇酯、六丙烯酸二季戊四醇酯和二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯。

10 优选的是OH含量为30至300毫克KOH/克、优选为60至130毫克KOH/克的含羟基聚酯(甲基)丙烯酸酯。为了制备羟基官能聚酯(甲基)丙烯酸酯(F)，可采用总共7组单体组分：

1. 分子量为62至286的(环)烷二醇(即，具有与脂(环)族基连接的羟基的二元醇)，诸如乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、1,2-、1,3-和1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、环己烷-1,4-二甲醇、1,2-和1,4-环己二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、含有醚氧的二醇(诸如，二甘醇、三甘醇、四甘醇、二丙二醇、三丙二醇)。也合适的是数均分子量为200至4000、优选为300至2000、更优选为450至1200的聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇。也可以使用上述二醇与 ϵ -己内酯或其它内酯的反应产物。

20 2. 羟基官能度大于或等于3且分子量为92至254的醇，诸如丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、双季戊四醇和山梨糖醇或由这些醇制备的聚醚，诸如1摩尔三羟甲基丙烷与4摩尔环氧乙烷的反应产物。

3. 一元醇，诸如乙醇、1-和2-丙醇、1-和2-丁醇、1-己醇、2-乙基己醇、环己醇或苯甲醇。

25 4. 数均分子量为104至600的二羧酸和/或它们的酸酐，诸如邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸酐、环己烷二羧酸、马来酸酐、富马酸、丙二酸、丁二酸、丁二酸酐、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、十二双酸或氢化的二聚脂肪酸。

5.高官能羧酸和/或它们的酸酐, 诸如偏苯三酸和偏苯三酸酐。

6.一元羧酸, 诸如苯甲酸、环己烷羧酸、2-乙基己酸、己酸、辛酸、癸酸、月桂酸以及天然和合成脂肪酸。

7.丙烯酸、甲基丙烯酸和/或二聚丙烯酸。

5 含羟基聚酯(甲基)丙烯酸酯优选含有至少一种来自组1和/或组2的组分与至少一种来自组4和/或组5的组分和至少一种来自组7的组分的反应产物。

另外, 在酯化反应后, 可使一些羧基(优选那些来自(甲基)丙烯酸的羧基)与单-、二-或多-环氧化物反应。优选的环氧化物包括单体、低聚或聚合双酚A、双酚F、己二醇和/或丁二醇或它们的乙氧基化和/或丙氧基化衍生物的环氧化物(缩水甘油醚)。尤其可通过此反应来提高聚酯(甲基)丙烯酸酯的OH值, 因为在各情况下环氧化物/酸反应都会生成一个OH基。所得产物的酸值为0至20毫克KOH/克、优选为0至10毫克KOH/克, 更优选为0至5毫克KOH/克。

或者, 可以使用已知的OH含量为20至300毫克KOH/克的含羟基环氧(甲
15 基)丙烯酸酯、含羟基聚醚(甲基)丙烯酸酯或含羟基聚氨酯(甲基)丙烯酸酯以及它们相互混合的混合物、与含羟基不饱和聚酯的混合物、与聚酯(甲基)丙烯酸酯的混合物、或含羟基不饱和聚酯与聚酯(甲基)丙烯酸酯的混合物。含羟基环氧(甲基)丙烯酸酯优选由单体、低聚或聚合双酚A、双酚F、己二醇和/或丁二醇和/或它们的乙氧基化和/或丙氧基化衍生物的环氧化物(缩水甘
20 油醚)来制备。

也适合作为组分(F)的是丙烯酸和/或甲基丙烯酸的单羟基官能酯。此类化合物的例子是二元醇的单(甲基)丙烯酸酯, 二元醇的例子是乙二醇、 $M_n < 300$ 克/摩尔的低聚乙二醇、丙二醇及其同分异构体、 $M_n < 350$ 克/摩尔的低聚丙二醇、 $M_n < 370$ 克/摩尔的低聚乙二醇-丙二醇和丁二醇; 或多元醇的(甲
25 基)丙烯酸酯, 其平均含有一个游离羟基, 多元醇的例子是三羟甲基丙烷、丙三醇和季戊四醇。包含不饱和(甲基)丙烯酸酯的分散体适合通过高能辐射(优选使用紫外辐射)进行交联。

合适的光引发剂(G)的例子包括芳族酮化合物, 诸如二苯甲酮类、烷基

二苯甲酮类、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮(称为Michler酮)、蒽酮和卤代二苯甲酮类。也合适的是酰基氧化膦, 诸如2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦类、苯基乙醛酸酯类、蒽醌及其衍生物、苯偶酰缩酮类和羟基烷基苯基酮类。优选的用于透明涂料组合物的光引发剂(G)是二苯甲酮类, 优选的用于有色涂料组合物的光引发剂(G)是酰基氧化膦类。也可以使用这些化合物的混合物。

水性聚氨酯分散体通过以下步骤制备: i)使组分(B)、(C)、(D)和任选的(E)单独以任意顺序或作为混合物与组分(A)反应, 形成预聚物, 该预聚物优选在溶剂中以溶液的形式存在, 其固体含量为99重量%至65重量%, 更优选为95重量%至70重量%, 最优选为90重量%至80重量%; ii)在预聚物分散在水中之前、分散在水中期间或分散在水中之后, 中和组分(C); iii)用水分散预聚物, 并通过蒸馏除去溶剂。氨基官能组分(E)最好只在异氰酸酯的活性是中等并且该组分不会导致批料胶凝的情况下加入。组分(A)和组分(B)-(E)中的一种或多种可作为初始进料的部分加入。优选组分(A)用作初始进料, 而组分(B)-(E)计量加入并与组分(A)反应。

用于制备聚氨酯分散体的溶剂是沸点低于100°C的高挥发性组分, 溶剂随后经蒸馏从分散体中除去。合适的溶剂包括丙酮、甲乙酮、四氢呋喃和叔丁基甲基醚, 优选的是丙酮。

依据本申请, “不含溶剂”指残留在分散体中的溶剂 ≤ 0.9 重量%、优选 ≤ 0.5 重量%、更优选 ≤ 0.3 重量%。

在组分(A)-(E)反应后, 在中和组分(C)前或中和后, 但在预聚物分散在水中之前, 优选将对异氰酸酯无活性的组分(F)加入到所得预聚物中。

将含OH基的组分(F)与组分(B)-(E)一起加入, 以确保它们结合到聚氨酯主链中。在计量加入(F)的情况下, 可任选加入已知的阻聚剂如2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚, 以防止不饱和基团的过早聚合。

合适的中和剂是碱性有机化合物和/或碱性无机化合物。碱性氨水溶液、乙胺溶液和二甲胺溶液, 优选的是挥发性伯胺、仲胺和叔胺(诸如, 二甲基乙醇胺、吗啉、N-甲基吗啉、哌啶、二乙醇胺、三乙醇胺、二异丙胺、

2-氨基-2-甲基丙醇和2-N,N-二甲氨基-2-甲基丙醇)或这些化合物的混合物。特别优选的是对异氰酸酯无活性的叔胺(诸如, 三乙胺、二异丙基乙基胺、N-甲基吗啉和这些叔胺的混合物), 它们优选在分散之前加入到预聚物中。

5 根据中和的程度, 分散体可含有极细的颗粒, 以至于该分散体实际上表现为溶液。在蒸馏除去溶剂后所得的分散体的固体含量可在很宽的范围内变化, 例如20重量%至65重量%, 优选30重量%至50重量%, 更优选33重量%至45重量%。

预聚物中存在的过量异氰酸酯基随后可通过与化合物(D)反应在水相中进行增链。

10 对含氮的异氰酸酯-活性组分(D和/或E)的量加以选择, 使得45重量%至125重量%、优选50重量%至105重量%、更优选55重量%至90重量%的异氰酸酯基能够在反应中被消耗, 其中组分(D)优选多官能组分(D)或多官能组分(D)的混合物。余下的异氰酸酯基与存在的水反应, 同时进行增链。

15 任选地, 可以在含有本发明聚氨酯分散体的涂料组合物施涂之前, 加入交联剂, 优选的是亲水型和疏水型多异氰酸酯交联剂。若为2K(2-组分)体系, 则本发明的分散体优选使用已知的亲水型和/或疏水型漆用多异氰酸酯进行固化。当使用漆用多异氰酸酯时, 可能必需再用一些助溶剂来稀释它们, 以使多异氰酸酯与分散体得到有效的混合。

20 本发明的聚氨酯分散体优选作为粘合剂在物理固化和/或紫外固化涂料和粘合剂中使用。基于本发明聚氨酯分散体的涂料可以被施涂到任何所需的基材上, 诸如木材、金属、塑料、纸张、皮革、织物、毛毡、玻璃或矿物质, 也可以施涂到已涂布过的基材上。一种特别优选的施涂是涂布木质地板和塑料地板, 特别是涂布PVC。

25 本发明的聚氨酯分散体可以单独使用或与涂料技术中已知的添加剂混合使用来形成涂层, 这些添加剂的例子是填料、颜料、溶剂和流动性控制助剂。

可通过已知的方式对含本发明聚氨酯分散体的涂料组合物进行施涂, 例如采用展涂、浇涂、刮涂、注射、喷涂(Vakumat)、旋涂、辊涂或浸渍的

方式。涂层膜可在室温下或在升高温度下干燥。如果在本发明的分散体中有紫外固化组分，则干燥操作可还涉及用紫外光进行辐射。较佳地，首先通过已知的方法从涂层中除去水和任何其它溶剂，然后用紫外光进行辐射，最后，如果合适的话，进一步进行干燥或固化。

5

实施例

表1: 所采用的组分

商品名	名称	制造商
Desmodur®W	4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷, 反-反含量约为20重量%	Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国
Desmodur®I	1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲酯基环己烷	Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国
Desmophen®C 2200	聚碳酸酯(1,6-己二醇) F* 2, Mn 2000克/摩尔	Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国
Desmophen®C 1200	聚碳酸酯(1,6-己二醇,-己内酯)F* 2, Mn 2000克/摩尔	Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, 德国
Ebercyl®140	二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯	Cytec Surface Specialities, Hamburg, 德国
Ebercyl®600	双酚A二丙烯酸酯 F* 2, Mn 500克/摩尔	Cytec Surface Specialities, Hamburg, 德国
Comperlan®100	椰子油脂肪酸单乙醇酰胺	Cognis, Düsseldorf, 德国

F* = 异氰酸酯的官能度

聚酯低聚物前体

10 向5升顶部安装有蒸馏设备的反应器中加入3200克蓖麻油、1600克豆油和2.4克氧化二丁基锡。向反应物中通入氮气流(5升/小时)。在140分钟内将该混合物加热到240℃。在240℃保持7小时后，使该混合物冷却。OH值为89毫克KOH/克，酸值为2.5毫克KOH/克。

实施例1

15 将121.6克Desmophen®C 2200、56.1克聚碳酸酯二醇(基于1,6-己二醇和1,4-丁二醇(重量比为25:75), Mn为1000克/摩尔)、29.1克二羟甲基丙酸、39.0

克新戊二醇、1.4克丁二醇和160.6克丙酮的混合物加热到55℃，并进行搅拌。然后加入117.9克Desmodur®W和116.6克Desmodur®I，并将混合物加热到68℃。在此温度进行搅拌，直到NCO含量达到3.4%为止。然后，使该混合物冷却到60℃，加入22.0克三乙胺。在剧烈搅拌下将550克该溶液分散在546
5 克水中，水在35℃时加入。分散之后，再搅拌5分钟。然后，在10分钟内将5.0克水合肼、3.0克二亚乙基三胺和1.3克乙二胺的水(60.7克)溶液加入。在水溶液完全加入后，将混合物在40℃搅拌20分钟，然后通过在此温度进行真空蒸馏来除去丙酮。为了使异氰酸酯基能够通过反应完全被消耗，将混合物在40℃搅拌，直到IR光谱不再检测到NCO为止。冷却到30℃以下后，
10 再通过来自Erich Drehkopf的240微米快速过滤器进行过滤。

聚氨酯分散体的性质：

平均粒度：	29纳米
(激光相关光谱法，LCS)	
pH(10%固体，20℃)	8.7
15 固体含量：	39.0%
IPDI与4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷的重量比	50:50

实施例2

将277.9克Desmophen®C 2200、27.0克二羟甲基丙酸、37.9克新戊二醇、1.2克丁二醇和185.3克丙酮加热到55℃，并进行搅拌。然后加入37.5克
20 Desmodur®W和174.5克Desmodur®I，并将混合物加热到70℃。在此温度进行搅拌，直到NCO含量达到2.5%为止。然后，使该混合物冷却到68℃，加入20.3克三乙胺。在剧烈搅拌下将600克该溶液分散在726.0克水中，水在35℃时加入。分散之后，再搅拌5分钟。然后，在10分钟内将4.0克水合肼、2.4克二亚乙基三胺和1.0克乙二胺的水(80.7克)溶液加入。在水溶液完全加入
25 后，将混合物在40℃搅拌20分钟，然后通过在此温度进行真空蒸馏来除去丙酮。为了使异氰酸酯基能够通过反应完全被消耗，将混合物在40℃搅拌，直到IR光谱不再检测到NCO为止。冷却到30℃以下后，再通过来自Erich Drehkopf的240微米快速过滤器进行过滤。

聚氨酯分散体的性质:

平均粒度(LCS):	38纳米
pH(10%固体, 20℃)	8.5
固体含量:	37.4%
5 IPDI与4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷的重量比	82:18

实施例3

将152.1克Desmodur®W和348.7克Desmodur®I加热到55℃, 并进行搅拌。然后加入62.2克二羟甲基丙酸。5分钟后, 在20分钟内加入470.4克Desmophen®C 1200、96.3克新戊二醇、2.8克丁二醇和377.5克丙酮的溶液, 10 并将混合物加热到68℃。在此温度进行搅拌, 直到NCO含量达到2.8%为止。然后, 使该混合物冷却到60℃, 加入46.9克三乙胺。在剧烈搅拌下将450克该溶液分散在545.9克水中, 水在35℃时加入。分散之后, 再搅拌5分钟。然后, 在10分钟内将2.0克二亚乙基三胺、1.1克正丁胺和3.5克乙二胺的水(60.7克)溶液加入。在水溶液完全加入后, 将混合物在40℃搅拌20分钟, 然后通15 过在此温度进行真空蒸馏来除去丙酮。为了使异氰酸酯基能够通过反应完全被消耗, 将混合物在40℃搅拌, 直到IR光谱不再检测到NCO为止。冷却到30℃以下后, 再通过来自Erich Drehkopf的240微米快速过滤器进行过滤。

聚氨酯分散体的性质:

平均粒度(LCS):	25纳米
20 pH(10%固体, 20℃)	7.9
固体含量:	35.9%
IPDI与4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷的重量比	70:30

实施例4

将71.7克Desmodur®W和163.9克Desmodur®I加热到55℃, 并进行搅拌。25 然后加入29.2克二羟甲基丙酸。5分钟后, 在20分钟内加入226.0克Desmophen®C 1200、45.2克新戊二醇、1.3克丁二醇和177.3克丙酮的溶液, 并将混合物加热到68℃。在此温度进行搅拌, 直到NCO含量达到2.8%为止。然后, 使该混合物冷却到40℃, 加入22.1克三乙胺, 并搅拌5分钟。然后,

加入26.9克Ebecryl[®]140，再搅拌5分钟。在剧烈搅拌下将760克该溶液分散在924克水中，水在35℃时加入。分散之后，再搅拌5分钟。然后，在10分钟内将4.7克二亚乙基三胺、1.7克正丁胺和4.4克乙二胺的水(102.7克)溶液加入。在水溶液完全加入后，将混合物在40℃搅拌20分钟，然后通过在此温度进行真空蒸馏来除去丙酮。为了使异氰酸酯基能够通过反应完全被消耗，将混合物在40℃搅拌，直到IR光谱不再检测到NCO为止。冷却到30℃以下后，再通过来自Erich Drehkopf的240微米快速过滤器进行过滤。

聚氨酯分散体的性质：

平均粒度(LCS):	30纳米
10 pH(10%固体, 20℃)	8.3
固体含量:	36.4%
IPDI与4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷的重量比	70:30

实施例5(含有丙烯酸基的分散体)

将71.7克Desmodur[®]W和163.9克Desmodur[®]I加热到55℃，并进行搅拌。

15 然后加入29.2克二羟甲基丙酸。5分钟后，在20分钟内加入226.0克Desmophen[®]C 1200、39.8克新戊二醇、1.3克丁二醇、26.7克Ebecryl[®]600、0.6克2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚和177.3克丙酮的溶液，并将混合物加热到60℃。在此温度进行搅拌，直到NCO含量达到2.7%为止。然后，使该混合物冷却到40℃，加入22.1克三乙胺，并搅拌5分钟。然后，在剧烈搅拌下将760

20 克该溶液分散在924克水中，水在35℃时加入。分散之后，再搅拌5分钟。然后，在10分钟内将4.7克二亚乙基三胺、1.7克正丁胺和4.4克乙二胺的水(102.7克)溶液加入。在水溶液完全加入后，将混合物在40℃搅拌20分钟，然后通过在此温度进行真空蒸馏来除去丙酮。为了使异氰酸酯基能够通过反应完全被消耗，将混合物在40℃搅拌，直到IR光谱不再检测到NCO为止。

25 冷却到30℃以下后，再通过来自Erich Drehkopf的240微米快速过滤器进行过滤。

聚氨酯分散体的性质:

平均粒度(LCS): 42纳米

pH(10%固体, 20°C) 8.0

固体含量: 35.5%

5 IPDI与4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷的重量比 70:30

对比例6

将208.6克Desmophen®C 1200、35.1克二羟甲基丙酸、28.6克新戊二醇、2.3克Comperlan®C 100和171.9克丙酮加热到55°C, 并进行搅拌。然后加入206.1克Desmodur®W和35.1克Desmodur®I, 并将混合物加热到68°C。在此温度进行搅拌, 直到NCO含量达到3.6%为止。然后, 使该混合物冷却到60°C, 加入22.0克乙基二异丙基胺。在剧烈搅拌下将600克该溶液分散在793.4克水中, 水在35°C时加入。分散之后, 再搅拌5分钟。然后, 在10分钟内将4.4克水合肼、3.9克二亚乙基三胺和3.7克乙二胺的水(88.2克)溶液加入。在水溶液完全加入后, 将混合物在40°C搅拌20分钟, 然后通过在此温度进行真空蒸馏来除去丙酮。为了使异氰酸酯基能够通过反应完全被消耗, 将混合物在40°C搅拌, 直到IR光谱不再检测到NCO为止。冷却到30°C以下后, 再通过来自Erich Drehkopf的240微米快速过滤器进行过滤。分散体是不稳定的, 短时间后就出现沉淀。

20 固体含量: 34.0%

IPDI与4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷的重量比 15:85

对比例7(与DE 4017525的实施例类似)

将216.7克由己二酸、1,6-己二醇和新戊二醇形成的聚酯(OH值为56毫克KOH/克)、49.5克1,4-丁二醇和150.0克丙酮加热到55°C, 并进行搅拌。然后加入142.0克Desmodur®W和39.9克Desmodur®I, 并将混合物在55°C搅拌30分钟。然后加入0.1克二月桂酸二丁基锡, 并将混合物加热到70°C。在此温度搅拌1小时, 此时再加入200.0克丙酮。随后, 在63°C搅拌2小时, 直到NCO含量达到0.7%为止。然后冷却到50°C, 加入200.0克丙酮。然后在5分钟内

将保持在50℃的预聚物与26.4克40重量%浓度的N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙烷羧酸的Na盐和56.2克水的水溶液混合。15分钟后，在剧烈搅拌下在5分钟内加入615.0克水。在加完后，将混合物搅拌20分钟，然后在40℃进行真空蒸馏除去丙酮。分散体是不稳定的，在室温下储存一天后，出现沉淀。

5 聚氨酯分散体的性质：

平均粒度： 756纳米

固体含量： 40%

IPDI与4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷的重量比 22:78

对比例8

10 将216.7克由己二酸、1,6-己二醇和新戊二醇形成的聚酯(OH值为56毫克KOH/克)、41.7克1,4-丁二醇、8.8克二羟甲基丙酸和150.0克丙酮加热到55℃，并进行搅拌。然后加入142.0克Desmodur[®]W和39.9克Desmodur[®]I，并将混合物在55℃搅拌30分钟。然后加入0.1克二月桂酸二丁基锡，并将混合物加热到63-68℃。在此温度进行搅拌，直到NCO含量达到2.2%为止。然后冷却到50℃，加入401.2克丙酮。然后在5分钟内将保持在50℃的预聚物与8.7克2-甲基-1,5-戊二胺和68.0克水的溶液混合。15分钟后，加入6.7克三乙胺，并将混合物搅拌10分钟。然后，在剧烈搅拌下在5分钟内加入612.0克水。在加完后，将混合物搅拌20分钟，然后在40℃进行真空蒸馏除去丙酮。为了使异氰酸酯基能够通过反应完全被消耗，将混合物在40℃搅拌，直到IR光谱不再检测到NCO为止。冷却到30℃以下后，所得的分散体不能通过来自Erich Drehkopf的1000微米快速过滤器来进行过滤。

聚氨酯分散体的性质：

平均粒度： 453纳米

(激光相关光谱法，LCS)

25 pH(10%固体，20℃) 9.7

固体含量： 40.6%

IPDI与4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷的重量比 22:78

涂层的耐受性测试

根据DIN 68861, 将几片毛毡浸满咖啡溶液、红葡萄酒(酒精含量: 最少12体积%, 最多13体积%)或乙醇(48%的形式), 在加盖的情况下在涂层上放置24小时。在接触时间达到24小时后, 取出毛毡片, 轻轻擦拭该区域, 并进行评价。

- 5 然后, 用溶液(15毫升清洗浓缩液/1升水(例如, Falterol洗涤和清洗浓缩液, Falter Chemie Krefeld))清洗接触红葡萄酒或咖啡的区域。

通过将涂布的柔性基材在-18℃储存1小时, 并在储存后立即在试验台的边上将其弯曲90°, 这样来测定低温破裂挠性。根据以下级别进行了评价:

- 10 100% 无可见变化
 75% 未破裂, 只有裂缝
 50% 破裂, 分离的裂缝(象扫帚)
 25% 破裂, 若干裂缝
 0% 完全破裂

- 15 在足够的剪切下, 将来自实施例4的分散体与2.5重量%(基于粘合剂固体)Irgacure[®]500(光引发剂, Ciba-Geigy, Lampertheim, 德国)和0.8重量%(基于粘合剂固体)BYK[®]346(Byk, Wesel, 德国)混合, 分散体继续混合约5分钟。施涂和干燥的涂层(室温1小时)在紫外隧道(汞蒸气灯, 5米/分钟)中进行交联。

- 20 **表2:** 涂料在20℃干燥24小时后得到的涂层的耐受性, 湿膜厚度为180微米

	实施例1	实施例3	实施例4	对比例6
耐咖啡性	4	4	5	2
耐红葡萄酒性	4	3	4	3
耐乙醇性	3	3	3	3
低温破裂挠性	75%	100%	100%	75%

分数: 5对应于膜没有变化

0基材完全脱色

虽然在前文中为了说明起见对本发明进行了详细的描述, 但应理解,

这些详细描述仅仅是为了说明，在不偏离本发明的精神和范围的情况下本领域技术人员可对其进行修改，本发明仅由权利要求书限定。