



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105074013 B

(45)授权公告日 2018.10.02

(21)申请号 201480009851.0

R·特赖贝尔

(22)申请日 2014.02.12

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 王丹丹 刘金辉

申请公布号 CN 105074013 A

(43)申请公布日 2015.11.18

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C14C 11/00(2006.01)

13156341.3 2013.02.22 EP

C08G 18/08(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08G 18/66(2006.01)

2015.08.21

C09D 175/04(2006.01)

C08G 18/76(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C08G 18/12(2006.01)

PCT/EP2014/052686 2014.02.12

(56)对比文件

(87)PCT国际申请的公布数据

JP 2000169701 A,2000.06.20,

W02014/128031 DE 2014.08.28

US 7342068 B2,2008.03.11,

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

JP H09100332 A,1997.04.15,

地址 德国路德维希港

审查员 吴洁

(72)发明人 S·亚当斯 V·巴赫 K·黑贝勒

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

制备含水聚氨酯配制剂的方法

(57)摘要

本发明涉及制备含水聚氨酯制剂的方法包括步骤:A)提供至少一种带有可电离基团的聚合物聚氨酯在至少一种溶剂中的溶液,B)使用至少一种中和剂将至少一种带有可电离基团的聚合物聚氨酯部分中和,C)将至少一种带有可电离基团的聚合物聚氨酯分散在水中,D)任选除去至少一种溶剂,E)任选在溶剂脱除以后用额外的水将混合物稀释,F)在溶剂脱除以后混合中和剂。

1. 制备含水聚氨酯制剂的方法,其包括如下步骤:
 - A) 提供至少一种带有可电离基团的聚合物聚氨酯在至少一种溶剂中的溶液,
 - B) 使用至少一种中和剂将至少一种带有可电离基团的聚合物聚氨酯部分中和,其中聚合物聚氨酯中1-60摩尔%的可电离基团被中和,
 - C) 将至少一种带有可电离基团的聚合物聚氨酯分散在水中,
 - D) 除去至少一种溶剂,
 - E) 在溶剂脱除以后用另外的水将混合物稀释,
 - F) 在溶剂脱除以后混合中和剂,其中步骤E) 在步骤C) 和F) 之间进行,
其中步骤C) -F) 以所述顺序进行。
2. 根据权利要求1的方法,其中至少一个可电离基团为羧基或者为磺酸基团。
3. 根据权利要求1的方法,其中聚合物聚氨酯包含至少一种带有羧基的多元醇。
4. 根据权利要求2的方法,其中聚合物聚氨酯包含至少一种带有羧基的多元醇。
5. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中至少一种中和剂为有机碱。
6. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中至少一种中和剂为胺。
7. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中至少一种中和剂为三乙胺。
8. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中丙酮用作溶剂。
9. 使用根据权利要求1-8中任一项得到的聚氨酯分散体生产皮革的方法。
10. 使用根据权利要求1-8中任一项得到的聚氨酯分散体作为粘合底漆生产皮革的方法。

制备含水聚氨酯配制剂的方法

[0001] 本发明涉及制备含水聚氨酯分散体的方法及其作为粘合底漆在皮革涂饰中,特别是在加脂和/或防水皮革上的用途。

[0002] 干燥皮革在鞣制、加脂和/或防水以后用保护涂层涂饰,特别是以保护皮革以防脏污和损害,或者改进皮革在性能如颜色或光泽度方面的表面性能。加脂和/或防水剂赋予皮革所需柔软性以及所需防水特征。

[0003] 关于皮革涂饰层的一个要求是在皮革上的良好粘合性。然而,特别是用高度加脂和/或防水的皮革,多数皮革涂饰体系的粘合性是不满意的。因此,需要在实际皮革涂饰层以前作为粘合底漆施涂于加脂和/或防水皮革上以赋予在随后施涂的涂饰层上的增强粘合性,同时不会任何明显程度地降低加脂和/或防水效果的皮革涂饰辅助剂。

[0004] EP 441 196 A2公开了通过将聚合物聚氨酯供入有机溶剂中,将聚氨酯中和,将中和的聚氨酯分散于水中并除去有机溶剂而得到的聚氨酯水分散体。

[0005] 关于粘合底漆,特别是在皮革上的粘合底漆,存在许多应用,其中理想的是具有聚氨酯(“PU”)分散体,其中分散的PU颗粒具有低平均粒径。

[0006] 然而,小粒度通常必然伴随较高的分散体粘度。因此,其中颗粒具有小平均粒度的PU分散体由于高粘度,通常比具有相同固体含量和较大粒度的PU分散体更加难以处理。

[0007] 然而,理想的是制备具有高固体含量的PU分散体以使用于输送和储存它的资源最小化。

[0008] 因此,本发明解决的问题是提供制备PU分散体的方法,该PU分散体具有低粒度且简单地由具有高固体含量的PU分散体得到。

[0009] 制备这类PU分散体的方法也应简单地进行。

[0010] 该问题通过制备聚氨酯分散体的方法解决,所述方法包括步骤:

[0011] A) 提供至少一种带有可电离基团的聚合物聚氨酯在至少一种溶剂中的溶液,

[0012] B) 使用至少一种中和剂将至少一种带有可电离基团的聚合物聚氨酯部分中和,

[0013] C) 将至少一种带有可电离基团的聚合物聚氨酯分散在水中,

[0014] D) 除去至少一种溶剂,

[0015] E) 任选在溶剂脱除以后将分散体用另外的水稀释,

[0016] F) 在溶剂脱除以后混合中和剂。

[0017] 带有可电离基团的有用聚合物聚氨酯(在下文中也称为“聚合物聚氨酯”或“聚氨酯”)原则上包括任何带有可电离基团并且可加工成聚氨酯(“PU”)分散体的聚合物聚氨酯。根据步骤A)制备聚氨酯溶液的方法本身是本领域技术人员已知的。

[0018] 有用的聚合物聚氨酯可例如包含或者由以下组分组成:

[0019] a) 算术平均NCO官能度为1.9-2.3的至少一种有机二异氰酸酯或有机异氰酸酯混合物[单体I],

[0020] b) 数均分子量为500-5000的至少一种二元多元醇或者数均分子量为500-5000的多元醇的混合物,其具有1.6-2.3的算术平均醇类OH基团官能度[单体II],

[0021] c) 至少一种包含1-3个醇类OH基团以及至少一个可电离基团的醇[单体III],

[0022] d) 零、一种或多种数均分子量为62-499的二元醇,或者数均分子量为62-499的醇的混合物,其具有1.9-2.3的算术平均醇类OH基团官能度[单体IV],

[0023] e) 零、一种或多种一元聚醚醇[单体V],和

[0024] f) 零、一种或多种具有至少2个-NH-基团的多胺[单体VI]。

[0025] 有用的单体I特别包括不仅脂族和芳族,而且芳脂族二异氰酸酯,例如四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸酯基环己烷、4,4'-二(异氰酸酯基环己基)甲烷、三甲基己烷二异氰酸酯、1-异氰酸酯基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸酯基甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯)、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸酯基二苯基甲烷、对二甲苯二异氰酸酯以及异丙烷基二甲基甲苯二异氰酸酯。有用的单体I进一步包括这些二异氰酸酯的衍生物,其为具有或不具有较高官能度和碳化二亚胺、脲基甲酸酯、异氰尿酸酯、氨基甲酸酯和/或缩二脲基团含量的多异氰酸酯形式,以及单异氰酸酯,例如苯基异氰酸酯、环己基异氰酸酯、己基异氰酸酯或十二烷基异氰酸酯。优选使用2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯及其混合物、六亚甲基二异氰酸酯、1-异氰酸酯基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸酯基甲基环己烷以及4,4'-二(异氰酸酯基环己基)甲烷。优选的脂族单体I用于制备在暴露于光下时不会变黄的产物。

[0026] 有用的二醇(b)(单体II)主要包括具有约500-5000,优选约1000-3000g/mol的分子量的较高分子量二醇(b)。

[0027] 所述二醇(b)包括例如如例如由Ullmanns **Enzyklopädie** der technischen Chemie,第4版,第19卷,第62-65页中所知的聚酯多元醇。优选使用通过使二元醇与二元羧酸反应而得到的聚酯多元醇。代替游离聚羧酸,聚酯多元醇还可使用较低级醇的相应聚羧酸酐或聚羧酸酯或其混合物得到。所述聚羧酸可以为脂族、脂环族、芳脂族、芳族或杂环的,并且可任选被例如卤原子取代,和/或为不饱和的。实例为辛二酸、壬二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、戊二酸酐、马来酸、马来酸酐、富马酸、二聚脂肪酸、优选具有通式 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ 的二羧酸,其中y为1-20,优选2-20的偶数,例如琥珀酸、己二酸、十二烷二羧酸和癸二酸。

[0028] 有用的多元醇包括例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁烯二醇、1,4-丁炔二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、双(羟甲基)环己烷如1,4-双(羟甲基)环己烷、2-甲基1,3-丙二醇,还有二甘醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇和聚丁二醇。优选新戊二醇以及通式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ 的醇,其中x为1-20,优选2-20的偶数。其实例为乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇和1,12-十二烷二醇。

[0029] 其它可能性包括如例如通过光气与过量的作为聚酯多元醇的反应组分描述的低分子量醇反应而得到的聚碳酸酯二醇。

[0030] 合适的还有内酯基聚酯二醇,这些为内酯的均聚物或共聚物,优选内酯在合适二官能启动剂分子上的羟基封端加成产物。所用内酯优选衍生自通式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$ 的羟基羧酸,其中z为1-20,优选3-19的奇数,例如ε-己内酯、β-丙内酯、γ-丁内酯和/或甲基-ε-己内酯及其混合物。有用的启动剂组分包括例如上文作为聚酯多元醇的反应产物描述的低分子量二元醇。特别优选ε-己内酯的相应链生长加成聚合物。用于制备内酯聚合物的有用启

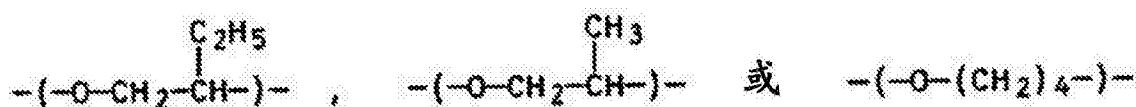
动剂进一步包括较低级聚酯二醇或聚醚二醇。代替内酯的链生长加成聚合物,也可使用对应于内酯的羟基羧酸的相应化学等价缩聚物。

[0031] 聚醚二醇还用作单体(b)。它们特别可通过氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、四氢呋喃、氧化苯乙烯或表氯醇本身例如在 BF_3 的存在下聚合或者通过这些化合物任选混合或连续地在具有反应性氢原子的启动剂组分,例如醇或胺,例如水、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2,2-双(4-羟基联苯)丙烷或苯胺上加成反应而得到。特别优选具有500-5000g/mol,尤其是1000-4500g/mol的分子量的聚四氢呋喃。

[0032] 聚酯二醇和聚醚二醇也可以作为0.1:1-1:9比的混合物使用。

[0033] 有用的单体II特别包括例如可通过氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、四氢呋喃、氧化苯乙烯或表氯醇本身例如在合适催化剂如三氟化硼的存在下聚合或者通过这些化合物任选混合或连续地在具有反应性氢原子的启动剂组分如胺或醇上加成反应而得到的类似的二元聚醚醇。包含不少于70重量%的以下结构的相同或不同单元的聚醚二醇:

[0034]

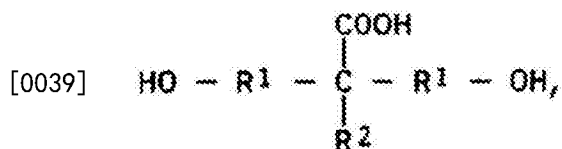


[0035] 特别用作单体II。

[0036] 单体III上的基团被认为是本身离子源(可电离)的,或者在例如通过中和或季铵化调整以后,它们在含水介质中形成部分或完全离子状态,但排除 $\text{-N-H}\cdot$ 基团。该调整通常可在形成聚合物聚氨酯以前、期间和/或以后进行。调整优选在形成聚合物聚氨酯以后进行。

[0037] 离子源性基团的实例为酸官能,例如羧基或磺酸基团,其可通过用碱或叔胺中和而调整,所述叔胺可季铵化或者可通过酸的混合而转化铵离子。离子源性基团适当地可通过使用有机或无机碱,例如碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、氨或者伯、仲以及优选叔胺,例如三乙胺、二甲基氨基乙醇或二甲基氨基丙醇,以及有机或无机酸如盐酸、乙酸、富马酸、马来酸、乳酸、酒石酸、草酸或磷酸中和而调整。有用的季铵化剂包括甲基碘、甲基氯、硫酸二甲酯、苄基氯、氯乙酸乙酯或溴乙酰胺。

[0038] 优选用作单体III的有包含4-10个碳原子的二羟基羧酸或磺酸,N-烷基二链烷醇胺,例如N-甲基二乙醇胺或N-乙基二乙醇胺。特别优选包含5-10个碳原子且具有以下通式的二羟基羧酸:



[0040] 其中 R^1 为亚烷基且 R^2 为烷基,特别是二羟甲基丙酸。

[0041] 含水制剂中每克聚合物聚氨酯,并入根据本发明使用的聚合物聚氨酯中的单体III上的0.1-1.2毫摩尔离子源性基团有利地为电离形式。

[0042] 有用的单体IV包括1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、丁二醇、1,4-丁烯二醇、1,4-丁炔二醇、戊二醇、己二醇、辛二醇、1,4-双羟基甲基环己烷、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、2-甲基1,3-丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、1,2,4-丁三醇、季戊四醇、山梨糖醇、二甘

醇、三甘醇、四甘醇、二丙二醇以及二丁二醇。

[0043] 如果根本使用的话,单体V优选为具有500-10000,优选1000-5000的数均分子量 M_n 的一元聚醚醇的形式。它们可例如通过使用例如氧化乙烯或氧化丙烯作为烷氧基化剂将一元链烷醇如甲醇、乙醇或正丁醇烷氧基化而得到。单体V的乙氧基化度优选为大于60重量%。

[0044] 单体VI优选具有32-500的分子量。有用单体VI的实例为二胺,例如1,2-二氨基乙烷、1,6-二氨基己烷、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(异佛尔酮二胺)、4,4'-二(氨基环己基)甲烷、1,4-二氨基环己烷、1,2-和1,3-二氨基丙烷、胍、胍水合物,三胺,例如二亚乙基三胺,或者四胺,例如N,N'-双(3-氨基丙基)-1,4-二氨基丁烷。有用的单体VI进一步包括如DE-B-27 25 589所述酮亚胺、如DE-B-28 11 148和US-A4 269 748所述酮连氮、如US-A 4 292 226所述胺盐或者如DE-B-27 32 131和US-A 4 192 937所述咪唑烷。这些为封端多胺,据此相应的多胺在水的存在下作为中间体释放。有用的单体VI还特别包括带有一个或多个醇类羟基的多胺。根据本发明使用的聚合物聚氨酯优选不包含任何并入的单体VI。

[0045] 用于形成聚合物聚氨酯的单体I-VI的其它实例描述于例如High Polymers,第XVI卷,“Polyurethanes,Chemistry and Technology”,Interscience Publishers,New York,第1卷,1962,第32-42页,第44-54页,和第II卷,1964,第5-6页和第198-199页中。

[0046] 根据本发明使用的聚合物聚氨酯优选仅并入具有两个异氰酸酯基团或2个醇类OH基团的那些单体I-IV。有利地确定并入的单体I-VI的量使得关于并入单体I、并入单体II-V的OH基团以及并入单体VI的-N-H基团的NCO/(OH+-N-H)当量比为0.95-1.0。

[0047] 在本发明一个优选实施方案中,确定并入的单体I-VI的量,使得关于并入的单体的OH/NCO当量比:

[0048] 对于单体II/单体I,为0.2-0.6

[0049] 对于单体III/单体I,为0.2-0.8

[0050] 对于单体IV/单体I,为0-0.2,以及

[0051] 对于单体V/单体I,为0-0.2

[0052] 且并入的单体的N·H/NCO当量比:

[0053] 对于单体VI/单体I,为0-0.1,

[0054] 使得基于单体I上的NCO和单体II-V上的醇类OH基团的总和求平均值,全部并入单体I-V的算术平均官能度为1.8-2.3,关于并入单体I、并入单体II-V的OH基团以及并入单体VI的-N-H基团的NCO/(OH+-NH)当量比为0.9-1.0,并且在同时共同并入单体VI的情况下,关于并入单体I以及并入单体II-V的总和的NCO/OH当量比大于1,单体II具有小于30重量%的乙氧基化度,单体V具有至少40重量%的乙氧基化度,含水制剂中的每克聚合物聚氨酯,并入单体III上的0.05-2毫摩尔离子源性基团为电离形式。

[0055] 优选的溶剂完全溶解所用聚合物聚氨酯。有用的溶剂包括例如丙酮、丁酮、四氢呋喃、N-甲基吡咯烷酮或N-乙基吡咯烷酮。聚合物聚氨酯通常在不存在水下制备。

[0056] 在一个优选实施方案中,溶剂在将聚合物聚氨酯分散于水中以后在稍后步骤D)中通过蒸馏除去。因此,一个优选实施方案使用沸点在水的沸点以下的溶剂。

[0057] 优选的溶剂为丙酮、四氢呋喃和丁酮。特别优选丙酮。

[0058] 通常选择组分a)-f)以及它们各自的摩尔量使得NCO:RG比为1:1-3:1,优选1.05:1-2:1,更优选1.1:1-1.5:1,其中:

[0059] NCO为异氰酸酯的摩尔量,且

[0060] RG为能够在加成反应中与异氰酸酯反应的官能团的摩尔量总和。

[0061] 在一个优选实施方案中,NCO:RG比尽可能接近1:1。

[0062] 组分a)-f)的加聚通常在20-180℃,优选40-150℃,更优选50-100℃的反应温度下在大气压力或者至多10巴的压力下进行。

[0063] 所需反应时间可以为几分钟至几小时。聚氨酯化学领域中通常已知反应时间如何受各种参数如温度、单体浓度、单体的反应性或催化剂的存在影响。

[0064] 二异氰酸酯的反应可使用常用催化剂催化。常用于聚氨酯化学中的催化剂原则上适于这一点。

[0065] 这些包括例如有机胺,特别是叔脂族、脂环族或芳族胺,和/或有机金属路易斯酸。有用的有机金属路易斯酸包括例如锡化合物,例如有机羧酸的锡(II)盐,例如乙酸锡(II)、辛酸锡(II)、乙基己酸锡(II)和月桂酸锡(II),以及有机羧酸的二烷基锡(IV)盐,例如二乙酸二甲锡、二乙酸二丁锡、二丁酸二丁锡、双(2-乙基己酸)二丁锡、二月桂酸二丁锡、马来酸二丁锡、二月桂酸二辛烯和二乙酸二辛锡。类似地,金属配合物,例如铁、钛、铝、锆、锰、镍和钴的乙酰丙酮化物是可能的。其它金属催化剂由Blank等人描述于Progress in Organic Coatings,1999,第35卷,第19-29页中。

[0066] 优选的有机金属路易斯酸为二乙酸二甲锡、二丁酸二丁锡、双(2-乙基己酸)二丁锡、二月桂酸二丁锡、二月桂酸二辛烯、乙酰丙酮锆和2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸锆。

[0067] 类似地,铋和钴催化剂以及铯盐用作催化剂。有用的铯盐包括具有以下阴离子的化合物: F^- 、 Cl^- 、 ClO^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 Br^- 、 I^- 、 IO_3^- 、 CN^- 、 OCN^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 SH^- 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 $S_2O_2^{2-}$ 、 $S_2O_4^{2-}$ 、 $S_2O_5^{2-}$ 、 $S_2O_6^{2-}$ 、 $S_2O_7^{2-}$ 、 $S_2O_8^{2-}$ 、 $H_2PO_2^-$ 、 $H_2PO_4^-$ 、 $HP_2O_4^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 、 $P_2O_7^{4-}$ 、 $(OC_nH_{2n+1})^-$ 、 $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ 、 $(C_nH_{2n-3}O_2)^-$ 以及 $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$,其中n为1-20。

[0068] 优选其中阴离子符合式 $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ 和 $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ 的羧酸铯,其中n为1-20。特别优选的铯盐中的阴离子为通式 $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ 的单羧酸根,其中n为1-20。此处必须特别提到甲酸根、乙酸根、丙酸根、己酸根和2-乙基己酸根。

[0069] 搅拌罐补充有用的聚合设备,当使用溶剂确保低粘度和热的有效脱除时特别如此。

[0070] 在步骤A)中制备和/或使用的聚合物聚氨酯包含通常至多10重量%,优选至多5重量%,更优选至多2重量%的未反应NCO基团。在一个实施方案中,在步骤A)中制备和/或使用的聚合物聚氨酯包含至多1重量%或至多0.5重量%的未反应NCO基团。

[0071] 根据步骤A)提供的溶解聚合物聚氨酯带有可电离基团。合适的可电离基团包括例如单体III中存在的那些,例如还可通过用碱中和调整的酸官能如羧基或磺酸基团,或者叔胺。羧基或磺酸基团为优选的可电离基团。

[0072] 根据本发明,存在于聚合物聚氨酯中的可电离基团是部分中和的。一般而言,聚合物聚氨酯中1-99摩尔%的可电离基团被中和。优选,聚合物聚氨酯中的5-95摩尔%,更优选10-85摩尔%,又更优选20-70摩尔%,仍又更优选30-60摩尔%的可电离基团被中和。

[0073] 通常将酸性可电离基团如羧基或磺酸基团用碱性中和剂中和。

[0074] 有用的碱性中和剂包括例如有机或无机碱。有用的无机碱包括例如碱金属氢氧化物如氢氧化钠、碱金属碳酸盐如碳酸钠、碱金属碳酸氢盐如碳酸氢钠或者氨。

[0075] 优选的碱为有机碱。优选的有机碱为伯或仲以及更优选叔胺，例如尤其优选三乙胺、二甲基氨基乙醇或二甲基氨基丙醇。

[0076] 还可使用碱的混合物。

[0077] 碱性可电离基团通过例如酸性中和剂中和，因此电离。

[0078] 有用的酸性中和剂包括例如有机或无机酸，例如盐酸、乙酸、富马酸、马来酸、乳酸、酒石酸、草酸或磷酸。

[0079] 叔氨基可用例如合适的季铵化剂季铵化。这在本文中也称为中和。

[0080] 有用的季铵化剂包括例如甲基碘、甲基氯、硫酸二甲酯、苄基氯、氯乙酸乙酯或溴乙酰胺。

[0081] 在提供聚合物聚氨酯的步骤以后，将聚合物聚氨酯在部分中和的步骤期间或以后分散于水中。在水中的这一分散以常规方式，通过加入水并例如用合适的搅拌器将混合物共混而进行。

[0082] 一个可能例如为将部分中和聚合物聚氨酯加入水中。另一可能是将非中和或部分中和聚合物聚氨酯加入包含中和剂的水中。

[0083] 在本发明较少优选的实施方案中，至少一种溶剂保留在PU分散体中。

[0084] 在一个优选实施方案中，分散聚合物聚氨酯的步骤之后是将所用至少一种溶剂从PU分散体中除去。这通常通过蒸馏进行。

[0085] 因此所得PU分散体优选具有较高的固体含量。因此所得PU分散体的固体含量优选为10-60重量%，更优选20-50重量%，又更优选25-40重量%。

[0086] 制剂中的聚合物聚氨酯通常在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中具有20-60的K值。K值为在25℃下类似于DIN 53 726测定的相对粘度值。它包含相对于纯DMF的流速，聚氨酯在DMF中的1重量%溶液的流速，并且表征聚氨酯的平均分子量。

[0087] 在一个优选实施方案中，在混合其它中和剂以前将因此所得PU分散体用另外的水稀释。在步骤E)中用另外的水稀释原则上可在根据步骤C)将聚合物聚氨酯分散于水中以后的任何时间进行。步骤E)优选在步骤C)与F)之间进行。

[0088] 在本发明方法的一个优选实施方案中，PU分散体以高固体含量制备，任选储存并输送至使用场所，即形成并且仅在使用以前不久根据步骤E)稀释。步骤C)与E)之间以及E)与F)之间的间隔以及PU分散体的用途不是关键的。在本发明一个实施方案中，步骤E)在使用根据本发明方法得到的PU分散体以前不久进行。使用根据本发明方法得到的PU分散体以前，步骤E)可进行例如达1小时、3小时、6小时、10小时或24小时。类似地，在使用根据本发明方法得到的PU分散体以前，步骤E)可进行达2天、3天、4天或者一星期。在另一实施方案中，在使用根据本发明方法得到的PU分散体以前，步骤E)可进行达2星期、3星期、4星期或一个月。在另一实施方案中，在使用根据本发明方法得到的PU分散体以前，步骤E)可进行达2个月、3个月、4个月或者一年或两年。

[0089] 在本发明中，将其它中和剂混入根据步骤A)-E)得到的PU分散体中。有用的中和剂原则上包括与步骤B)相同的。步骤F)可使用与步骤B)相同的至少一种中和剂。还可在步骤F)中使用至少一种不同于步骤B)的中和剂。

- [0090] 优选在步骤F) 中使用氢氧化钠、氨或三乙胺。
- [0091] 在一个优选实施方案中, 三乙胺用作步骤B) 和F) 中的碱。
- [0092] 另一实施方案在步骤B) 中使用三乙胺作为碱且在步骤F) 中使用氨。
- [0093] 另一实施方案在步骤B) 中使用三乙胺作为碱, 且在步骤F) 中使用氢氧化钠。
- [0094] 一般而言, 在步骤F) 中混入足够的中和剂以中和存在于聚合物聚氨酯中的不少于50%的可电离基团。聚合物聚氨酯中在步骤F) 以后为离子形式的可电离基团的百分数优选为不少于60%, 更优选不少于70, 又更优选不少于80%。
- [0095] 在本发明一个实施方案中, 在步骤F) 中混入足够的中和剂以使存在于聚合物聚氨酯中的所有可电离基团为离子形式。
- [0096] 本发明方法优选通过以上顺序进行步骤C) -F) 而进行。在一个实施方案中, 步骤A) -F) 以所述顺序进行。
- [0097] 本发明方法使得可将具有较大粒度的高固体PU分散体 (PU制剂) 在任何时间转化成具有较小粒度的PU分散体。
- [0098] 例如, PU分散体可以以高固体含量制备, 任选储存并例如输送至它们的目的地。在现场, 然后可将PU分散体稀释并通过混入其它中和剂而转化成具有较小粒径的PU分散体。
- [0099] 例如, 具有50-200nm的平均粒径 (如通过动态光散射测定的数量平均值) 和25-40重量%的固体含量的PU分散体可转化成具有5-45nm的平均粒径和10-24重量%的固体含量的PU分散体。在效果方面可保持粘度在特别适于进一步加工的范围内, 例如5-200mPas (如本文实施例中测定的旋转式粘度)。
- [0100] 本发明方法的另一属性是它非常简单地进行。制备PU分散体的常规方法具有这一缺点: 它们在制备期间, 特别是各种组分, 例如溶剂如丙酮、丁酮或四氢呋喃的蒸馏脱除期间显示出明显的起泡倾向。这样的常见结果是所用设备的降低空时收率或者需要将消泡剂添加剂加入PU分散体中。
- [0101] 非常惊讶地得知本发明方法具有非常低的起泡倾向。因此, 消泡剂的使用可大大降低或者完全避免。此外, 所用设备的空时收率与现有技术相比改进。
- [0102] 通过本发明方法得到的PU分散体例如用作加脂和/或防水皮革上的市售涂饰层的粘合底漆。值得注意的是, 加脂和/或防水效果在该用途中不会明显减小。不需要使用低分子量添加剂。
- [0103] 本发明含水制剂方便地以1-20重量%的固体含量施涂于皮革上。
- [0104] 施涂可以以本身已知的方式, 通过刷涂、倾倒、喷雾或印刷进行。然后通常将粘合底漆在60-80℃的温度下干燥。施涂率通常为1-15g干物质每平方米。在粘合底漆以后, 以本身已知的方式施涂涂饰层。涂饰层通常由两个或更多个层组成, 且通常根据规定方式, 通过用颜料和/或可溶性染料染色而施涂。除这些有色组分外, 用于涂饰层的制剂通常包含例如基于聚合物溶液或分散体的粘合剂, 以及辅助剂, 例如增塑剂或硬化剂、光泽增强或消光添加剂、触感改进剂、镀涂辅助剂或流动控制剂。涂饰层的结构通常分为一个或多个涂饰底涂层以及一个或多个随后顶涂层 (风干)。各个层的施涂之后通常是随着或不随着镀涂而干燥。
- [0105] 作为所述程序的替选方案, 也可通过不单独地将粘合底漆制剂, 而是与用于第一涂饰底涂层的制剂一起施涂于皮革上而将皮革涂饰。

实施例

[0106] 测量

[0107] NCO含量根据DIN-EN ISO 11909体积上测定。

[0108] 固体含量根据DIN-EN ISO 3251测定。

[0109] 粒度在Malvern Zetasizer APS中通过动态光散射测定。

[0110] 报告的粘度通过根据DIN 53019的旋转粘度测定法使用来自Anton Paar Germany GmbH, Ostfildern, DE的旋转式粘度计在23℃下以500/s测定。

[0111] 缩写

[0112] DBTL 二月桂酸二丁锡

[0113] DMPA 二羟甲基丙酸

[0114] Lupranol 1000 分子量2000g/mol的聚氧化丙烯

[0115] TDI 甲苯二异氰酸酯, 20% 2,6-异构体, 80% 2,4-异构体

[0116] TEA 三乙胺

[0117] 对比例1

[0118] 使87.1g (0.50摩尔) TDI、400g (0.20摩尔) Lupranol 1000、40.2g (0.30摩尔) DMPA和0.2g DBTL的混合物在95℃下反应5.5小时。其后冷却至30℃并测定NCO基团含量,发现其基于反应混合物为0.26重量%。然后将反应混合物用400g丙酮稀释并通过搅拌与29.1g (0.29摩尔,相当于基于DMPA,96摩尔%) TEA以及1750g水混合。

[0119] 为蒸馏含丙酮的分散体,使温度提高至50℃,并使压力逐步降至100毫巴。

[0120] 由于严重的起泡,不能进行蒸馏需要加入5滴来自Aldrich的Silicone Antifoam消泡剂。其后蒸馏可在1.5小时内进行。

[0121] 这得到2380g的具有23.4重量%的固体含量的细碎PUD。

[0122] 实施例2

[0123] 使87.1g (0.50摩尔) TDI、400g (0.20摩尔) Lupranol 1000、40.2g (0.30摩尔) DMPA和0.2g DBTL的混合物在95℃下反应5.5小时。其后冷却至30℃并测定NCO基团含量,发现其基于反应混合物为0.26重量%。然后将反应混合物用400g丙酮稀释并通过搅拌与12.1g (0.12摩尔,相当于基于DMPA,40摩尔%) TEA以及1250g水混合。

[0124] 为蒸馏含丙酮的分散体,使温度提高至50℃,并使压力逐步降至100毫巴。

[0125] 这得到1730g的具有31.2重量%的固体含量的细碎PUD。

[0126] 在蒸馏期间仅发生最少的起泡,蒸馏可在1.5小时内进行。不需要使用消泡剂。

[0127] 将蒸馏的分散体与17.7g (0.17摩尔,相当于基于DMPA,56.6摩尔%) 混合。因此,TEA总含量为29.8g (0.29摩尔,相当于基于DMPA,96摩尔%)。

[0128] 这得到2440g的具有22.8重量%的固体含量的细碎PUD。

[0129]

	对比例1	实施例2
加入TEA以后的固体含量(重量%)	23.4	
加入TEA以后的粒度(nm)	17.3	
加入TEA以后的粘度(mPas, 500/s, 25℃)	56	

第一次加入TEA以后的固体含量(重量%)		31.2
第一次加入TEA以后的粒度(nm)		110
第一次加入TEA以后的粘度(mPas,500/s,23℃)		11
第二次加入TEA以后的固体含量(重量%)		22.8
第二次加入TEA以后的粒度(nm)		13.5
第二次加入TEA以后的粘度(mPas,500/s,23℃)		43

[0130] 实施例显示,借助本发明方法,与根据对比例得到的相比,在第一次中和以后仅73%的物质必需所述并储存。第二次中和得到全部且完全等于根据现有技术所得的产物。

[0131] 在本发明方法中,反应器具有改进的空间收率并可避免消泡剂的使用。