

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 18/80 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03142961.0

[45] 授权公告日 2006 年 7 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1266185C

[22] 申请日 2003.6.17 [21] 申请号 03142961.0

[30] 优先权

[32] 2002.6.17 [33] DE [31] 10226931.9

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 T·里舍 K·瑙约克斯 T·费勒

C·居特勒 J·马扎内克

审查员 汤冬梅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 马崇德

权利要求书 2 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

聚氨酯-聚脲分散体

[57] 摘要

本发明涉及聚氨酯-聚脲分散体, 还称为 PU 分散体, 它含有芳烷基胺封端的异氰酸酯基, 以及涉及它们的制备方法和用途。与现有技术相比, 该封端剂具有明显更低的解封端温度。由该分散体生产的涂料具有高耐水解性。芳基胺封端的异氰酸酯基由多异氰酸酯, 具有 400-6000 的平均摩尔量的聚合多元醇, 至少一种封端剂, 以及非离子亲水化合物或具有至少一个离子或潜离子基团的化合物的任意一种或两种组成。

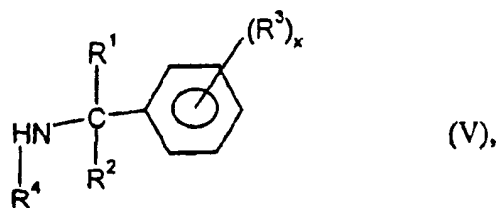
1、可后交联的聚氨酯-聚脲分散体，由以下组分组成：

A1) 多异氰酸酯，

A2) 具有 400 - 6 000 的平均摩尔量的聚合多元醇，

5 A3) 任选地，具有至多 400 的平均摩尔量的一元或多元醇或者单或多胺，

A4) 至少一种封端剂，其至少 20wt%由对应于式 (V) 的芳烷基胺组成，



10

其中

R^1 , R^2 , R^3 可相同或不同，表示氢， $C_1 - C_4$ 烷基， $C_6 - C_{10}$ 环烷基，

R^4 表示 $C_1 - C_4$ 烷基， $C_6 - C_{10}$ 环烷基或 $C_1 - C_{14}$ 芳烷基，

x 表示数 1、2、3、4 或 5，

15 和选自以下 A5) 和 A6) 的至少一种化合物：

A5) 具有至少一个离子或潜离子基团的化合物，其选自单和二羟基羧酸，单和二氨基羧酸，单和二羟基磺酸，单和二氨基磺酸，以及单和二羟基膦酸或单和二氨基膦酸以及它们的盐，和

20 A6) 非离子亲水化合物，其选自每分子平均含有 5 - 70 个环氧乙烷单元的单羟基聚环氧烷聚醚醇。

2、根据权利要求 1 的可后交联的聚氨酯-聚脲分散体，其中组分 A1) 的异氰酸酯基的至少 5% 以封端形式存在。

3、根据权利要求 1 的可后交联的聚氨酯-聚脲分散体，其中该分散体具有在 10 - 70wt% 之间的固体含量。

25 4、根据权利要求 1 的可后交联的聚氨酯-聚脲分散体，其中该分散体具有低于 15wt% 的溶剂部分，以整个组合物的比例计。

5、根据权利要求 1 的可后交联的聚氨酯-聚脲分散体，其中仲苄基胺用作封端剂。

6、根据权利要求 1 的可后交联的聚氨酯-聚脲分散体，其中使用 N-叔丁基苄基胺作为封端剂。

7、生产油漆和涂料组合物之一的方法，包括将根据权利要求 1 的可后交联的聚氨酯-聚脲分散体加入到配制料中。

5 8、生产胶料的方法，包括将根据权利要求 1 的可后交联的聚氨酯-聚脲分散体加入到配制料中。

9、生产玻璃纤维胶料的方法，包括将根据权利要求 1 的可后交联的聚氨酯-聚脲分散体加入到配制料中。

10 10、包含根据权利要求 1 的可后交联的聚氨酯-聚脲分散体的涂料组合物。

11、包含根据权利要求 1 的可后交联的聚氨酯-聚脲分散体的胶料。

12、包含根据权利要求 1 的可后交联的聚氨酯-聚脲分散体的玻璃纤维胶料。

15 13、用包含根据权利要求 1 的可后交联的聚氨酯-聚脲分散体的涂料组合物涂布的基材。

14、用包含根据权利要求 1 的可后交联的聚氨酯-聚脲分散体的胶料施胶的玻璃纤维。

20

聚氨酯-聚脲分散体

相关专利申请的参照

- 5 本专利申请要求在 2002 年 8 月 14 日提出的德国专利申请 No. 10226927.0, 10226931.9, 10226926.2, 10226925.4 和 10226924.6 在 35 U.S.C. § 119(a)-(d) 下的优先权。

技术领域

- 10 本发明涉及含有芳烷基胺封端的异氰酸酯基的聚氨酯-聚脲分散体, 以下称之为 PU 分散体, 以及它们的制备方法和用途。

背景技术

- 15 在基材的涂料中, 含溶剂的粘结剂逐渐被水性、益于环境的体系代替。尤其以聚氨酯-聚脲分散体为基础的粘结剂因为它们的优异性能而起到了日益重要的作用。许多应用领域是使用 2K (双组分) 体系, 它一般由 OH 官能化粘结剂和多异氰酸酯 (封端或非封端) 组成。此外, 如在 US-A 4 387 181 中所述, 带有封端异氰酸酯基和异氰酸酯反应性基团的 1K (单组分) 自交联 PU 分散体对于许多领域具有重要意义。施涂后的体系的热处理产生了高度交联涂层, 然而, 它与涂覆的基材很少或没有化学交联。与此相反, 带有封端异氰酸酯基和没有大量异氰酸酯反应性基团的 PU 分散体可以在加热下与已施涂或引入了它们的基
- 20 材交联。称之为可后交联的 PU 分散体的这类分散体例如描述在 DE-A 195 48 030 中。

- 25 用于封端异氰酸酯和多异氰酸酯的主要化合物是 ϵ -己内酰胺, 丁酮肟, 丙二酸酯, 仲胺和三唑衍生物和吡唑衍生物, 如在 EP-A 0 576 952, EP-A 0 566 953, EP-A 159 117, US-A 4 482 721, WO 97/12924 或 EP-A 0 744 423 以及 DE-A 195 48 030 中所述。

- 30 例如从 EP-A 0 096 210 中得知了仲胺封端剂, 包括芳烷基取代的胺类。然而, 从 EP-A 0 096 210 中没有获悉这些胺在水性体系中, 尤其在可后交联的 PU 分散体中的使用。

可后交联的 PU 水分散体的制备一般包括使用现有技术封端剂, 例

如 ϵ -己内酰胺和丁酮肟。

虽然对带有 ϵ -己内酰胺封端的异氰酸酯基的可后交联的PU分散体一般使用大约160℃的烘烤温度,但已使用丁酮肟作为封端剂的可后交联的PU分散体能够在低10-20℃的温度下解封端。然而,在这些温度下,在许多涂料中不再能获得所希望的性能。此外,高解封端温度或干燥温度常常引起了不希望有的粘结剂或涂料的热发黄。而且,这些解封端温度现在因为成本的原因而被认为太高,致使需要在比丁酮肟的情况更低的温度下与相应基材交联的含有封端异氰酸酯基的可后交联的PU分散体。

10 现有技术的可后交联PU分散体的另一缺点是在薄膜和涂层中的水解稳定性低。

发明内容

15 本发明的目的因此是提供含有用封端剂封端的异氰酸酯基的可后交联的PU分散体,与现有技术相比,它具有明显更低的解封端温度,此外,其中由该涂料组合物获得的涂层具有高耐水解性。

现在已经发现,带有芳烷基胺封端的异氰酸酯基的PU分散体满足了上述各种要求。

20 本发明提供了含芳烷基胺封端的异氰酸酯基的可后交联的PU水分散体,由以下组分组成:

A1) 多异氰酸酯,

A2) 具有400-6000的平均摩尔量的聚合多元醇,

A3) 任选的具有至多400的平均摩尔量的一元或多元醇或者单或多胺,

25 A4) 至少一种封端剂,它的至少20wt%由芳烷基胺组成,和选自以下A5)和A6)组中的至少一种化合物:

A5) 具有至少一个离子或潜离子基团的化合物和/或

A6) 非离子亲水化合物,适宜的话,外加稀释剂、溶剂和助剂。

30 由组分A1)到A6)获得的分散聚合物基本不再含有任何异氰酸酯反应性基团。

具体实施方式

除非另有明确规定，在说明书的以下部分中使用的所有数值范围、量、值和百分数如用于物料量的那些，反应的时间和温度，量比率，分子量值以及其它等等可以当作前面加上了词语“大约”来理解，即使该词语“大约”没有特意地与该值、量或范围一起出现。

- 5 本发明的可后交联的 PU 分散体的固体含量能够在 10-70wt% 的限度内变化。本发明的可后交联的 PU 分散体优选含有 20-60wt% 的固体含量，特别优选 25-50wt%。作为总组成的比例，有机溶剂的分数优选低于 15wt%，特别优选低于 10wt% 和更特别优选低于 5wt%。

在本发明的上下文中，潜离子基团是能够形成离子基团的基团。

- 10 优选地，根据本发明的 PU 分散体含有 10-40wt% 的 A1)，30-90wt% 的 A2)，0-30wt% 的 A3)，1-20wt% 的 A4)，0-15wt% 的离子或潜离子化合物 A5)，和 0-40wt% 的化合物 A6)，各组分的总和是 100wt%。

- 更优选，根据本发明的 PU 分散体含有 10-30wt% 的 A1)，30-80wt% 的 A2)，0-20wt% 的 A3)，1-15wt% 的 A4)，0-8wt% 的离子或潜离子化合物 A5)，和 0-35wt% 的化合物 A6)，各组分的总和是 100wt%。

15 最优选，该 PU 分散体含有 15-30wt% 的 A1)，30-70wt% 的 A2)，0-10wt% 的 A3)，1-10wt% 的 A4)，0-8wt% 的离子或潜离子化合物 A5)，以及 5-30wt% 的化合物 A6)，各组分的总和是 100wt%。

- 20 适合的二异氰酸酯(A1)原则上是具有脂族、环脂族、芳脂族和/或芳族键接的异氰酸酯基的分子量范围 140-400 的那些，例如 1,4-二异氰酸根络丁烷，1,6-二异氰酸根络己烷(HDI)，2-甲基-1,5-二异氰酸根络戊烷，1,5-二异氰酸根络-2,2-二甲基戊烷，2,2,4-和 2,4,4-三甲基-1,6-二异氰酸根络己烷，1,10-二异氰酸根络癸烷，1,3-和 1,4-二异氰酸根络环己烷，1,3-和 1,4-双-(异氰酸甲酯基)-环己烷，25 1-异氰酸基-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)，4,4'-二异氰酸根络-二环己基甲烷，1-异氰酸基-1-甲基-4(3)-异氰酸甲酯基环己烷，双-(异氰酸甲酯基)-降冰片烷，1,3-和 1,4-双-(2-异氰酸基-丙-2-基)-苯(TMEDI)，2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)，2,4'-和 4,4'-二异氰酸二苯基甲烷，1,5-二异氰酸根络萘或这些二异氰酸酯的任何所需混合物。

30 它们优选是只具有脂族和/或环脂族键接的异氰酸酯基的所述那类多异氰酸酯或多异氰酸酯混合物。更特别优选的起始组分(A1)是

以 HDI, IPDI 和/或 4, 4'-二异氰酸根络-二环己基甲烷为基础的多异氰酸酯和多异氰酸酯混合物。

此外, 如在 J. Prakt. Chem. 336(1994), 185-200 页中所述的, 由至少两种多异氰酸酯组成并且具有脲二酮 (uretdione)、异氰脲酸酯、尿烷、脲基甲酸酯、双缩脲、亚胺基噁二嗪二酮和/或噁二嗪三酮结构的通过改性简单脂族、环脂族、芳脂族和/或芳族二异氰酸酯制备的任何所需多异氰酸酯适合作为多异氰酸酯 (A1)。

根据本发明的 PU 分散体的多异氰酸酯 (A1) 的异氰酸酯基的至少 5%, 优选至少 10% 和尤其优选至少 15% 以封端形式存在。

10 摩尔量范围 400-6000 的聚合多元醇 (A2) 是很早就已用于聚氨酯的常用的那些, 并且具有至少 1.6 到 4 的 OH 官能度, 例如聚丙烯酸酯, 聚酯, 聚内酯, 聚醚, 聚碳酸酯, 聚酯碳酸酯, 聚缩醛, 聚烯烃和聚硅氧烷。摩尔量范围 600-2500 和具有 2-3 的 OH 官能度的多元醇是优选的。

15 带有羟基的适合聚碳酸酯可通过使碳酸衍生物, 例如碳酸二苯酯, 碳酸二甲酯或碳酰氯与二醇反应来获得。适合的这些二醇例如是乙二醇, 1, 2-和 1, 3-丙二醇, 1, 3-和 1, 4-丁二醇, 1, 6-己二醇, 1, 8-辛二醇, 新戊二醇, 1, 4-双羟甲基环己烷, 2-甲基-1, 3-丙二醇, 2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇, 二丙二醇, 聚丙二醇, 二丁二醇, 聚丁二醇, 双
20 酚 A, 四溴双酚 A 和内酯改性的二醇。该二醇组分优选含有 40-100wt% 的己二醇, 优选 1, 6-己二醇, 和/或己二醇衍生物, 优选除了 OH 端基以外还带有醚或酯基的那些, 例如根据 DE-A 17 70 245 通过让 1mol 的己二醇与至少 1mol, 优选 1-2mol 的己内酯反应, 或通过用己二醇醚化其本身以形成二或三己二醇而获得的产物。这些衍生物的制备例
25 如公开在 DE-A 15 70 540 中。还能够使用在 DE-A 37 17 060 中所述的聚醚-聚碳酸酯二醇。

羟基聚碳酸酯应基本上是线性的。然而, 它们可以任选通过引入多官能组分, 尤其低分子量多元醇而呈轻度支化。例如, 甘油, 三羟甲基丙烷, 1, 2, 6-己三醇, 1, 2, 4-丁三醇, 三羟甲基丙烷, 季戊四醇,
30 对环己二醇, 甘露糖醇和山梨糖醇, 甲基糖苷和 1, 3, 4, 6-双脱水己糖醇适合于该目的。

适合的聚醚多元醇是聚丁二醇聚醚类, 它本身在聚氨酯化学中是

已知的，并例如能够通过阳离子开环由四氢呋喃的聚合来制备。

其它适合的聚醚多元醇是聚醚，例如使用引发剂分子由氧化苯乙烯，环氧丙烷，环氧丁烷或表氯醇，尤其环氧丙烷制备的多元醇。

5 适合的聚酯多元醇例如是多元醇、优选二元醇和任选其它三元醇与多元、优选二元羧酸的反应产物。代替游离多元羧酸，还可以使用相应的多元羧酸酐或相应的多元羧酸低级醇酯或它们的混合物来制备聚酯。多元羧酸可以是脂族、环脂族、芳族和/或杂环的，并且任选地例如被卤原子取代，和/或是不饱和的。

10 单官能醇和单胺是用于终止聚氨酯预聚物的适合组分 (A3)。优选的一元醇是具有 1-18 个 C 原子的脂族一元醇，例如乙醇，正丁醇，乙二醇单丁基醚，2-乙基己醇，1-辛醇，1-十二烷醇或 1-十六烷醇。优选的单胺是脂族单胺，例如二乙胺，二丁基胺，乙醇胺，N-甲基乙醇胺或 N,N-二乙醇胺。

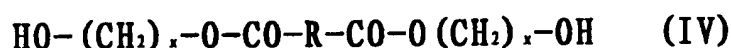
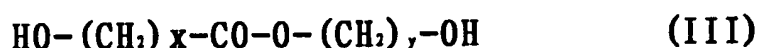
15 在相应文献中大量描述的具有低于 400 的摩尔量的多元醇、氨基多元醇或多胺也适合作为组分 (A3)。

优选的组分 (A3) 的实例是：

a) 链烷二醇，如乙二醇，1,2-和 1,3-丙二醇，1,4-和 2,3-丁二醇，1,5-戊二醇，1,3-二甲基丙二醇，1,6-己二醇，新戊二醇，环己烷二甲醇和 2-甲基-1,3-丙二醇。

20 b) 醚二醇，如二甘醇，三甘醇或氢醌二羟乙基醚，

c) 通式 (III) 和 (VI) 的酯二醇



其中

25 R 是具有 1-10 个 C 原子，优选 2-6 个 C 原子的亚烷基或亚芳基，

x 是 2-6，和

y 是 3-5，

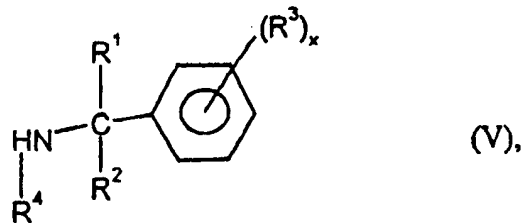
例如 ϵ -羟基己酸 δ -羟基丁酯， γ -羟基丁酸 ω -羟基己酯，己二酸 β -羟乙酯和对苯二甲酸双 (β -羟乙基) 酯，和

30 d) 多胺，如乙二胺，1,2-和 1,3-二氨基丙烷，1,4-二氨基丁烷，1,6-二氨基己烷，异佛尔酮二胺，2,2,4-和 2,4,4-三甲基己二胺的异构体混合物，2-甲基-戊二胺，二亚乙基三胺，1,3-和 1,4-苯二甲胺，

$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基-1,3-和-1,4-苯二甲胺和 4,4-二氨基二环己基甲烷。在本发明意义上的适合二胺也是胍，水合胍和取代胍类，例如 N-甲基胍，N,N'-二甲基胍和它们的同系物和酰基二胍，己二酸， β -甲基己二酸，癸二酸，羧基丙酸和对苯二甲酸，脲氨基亚烷基酰胍，例如 β -脲氨基丙酰胍（例如 DE-A 17 70 591），脲氨基亚烷基-卡巴嗪酯（carbazine ester），例如 2-脲氨基乙基卡巴嗪酯（例如 DE-A 19 18 504），或氨基氨基脲化合物，例如脲氨基碳酸 β -氨基乙酯（例如 DE-A 19 02 931）。

组分 A4) 的芳烷基胺对应于以下结构式 (V)：

10



其中

R^1, R^2, R^3 可相同或不同，表示氢， $C_1 - C_4$ 烷基， $C_6 - C_{10}$ 环烷基，优选氢，

15 R^4 表示 $C_1 - C_4$ 烷基， $C_6 - C_{10}$ 环烷基或 $C_1 - C_{14}$ 芳烷基，优选甲基，乙基，异丙基和叔丁基，尤其优选叔丁基，

x 表示数 1、2、3、4 或 5。

作为封端剂 A4) 的实例，可以提及以下化合物：N-甲基-，N-乙基-，N-(异)丙基-，N-正丁基-，N-异丁基-，N-叔丁基-苄基胺或 1,1-二甲基苄基胺，N-烷基-N-1,1-二甲基甲基-苄基胺，苄基胺与具有活化双键的化合物如丙二酸酯的加合物，N,N-二甲基氨基丙基苄基胺和含有叔氨基的其它未取代或取代苄基胺，和/或二苄基胺。当然还可以使用这些胺彼此之间和/或与其它封端剂的混合物。它们例如是醇类，内酰胺类，脲类，丙二酸酯类，乙酰乙酸烷基酯类，三唑类，酚类，咪唑类，吡唑类，和胺类，如丁酮脲，二异丙基胺，1,2,4-三唑，二甲基-1,2,4-三唑，咪唑，丙二酸二乙酯，乙酰乙酸乙酯，丙酮脲，3,5-二甲基吡唑， β -己内酰胺或这些封端剂的任何所需混合物。优选使用 N-芳烷基胺类如 N-(异)丙基-，N-正丁基-，N-异丁基-，N-叔丁基苄

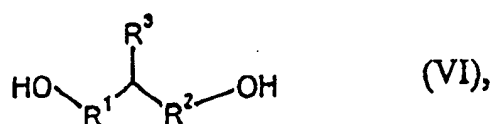
25

基胺作为封端剂 A4)。更优选的封端剂 A4) 是 N-叔丁基苄基胺。

能够像非离子化合物 A6) 一样使用或代替它的适合离子或潜离子化合物 A5) 例如是单和二羟基羧酸, 单和二氨基羧酸, 单和二羟基磺酸, 单和二氨基磺酸, 以及单和二羟基膦酸或单和二氨基膦酸以及它们的盐, 如二羟甲基丙酸, 羟基新戊酸, N-(2-氨基乙基)- β -丙氨酸, 2-(2-氨基-乙基氨基)-乙烷磺酸, 乙二胺-丙磺酸或乙二胺-丁烷磺酸, 1,2-或 1,3-二氨基丙烷- β -乙基磺酸, 赖氨酸, 3,5-二氨基苯甲酸, 根据 EP-A 0 916 647 的实施例 1 的亲水化剂以及它的碱金属和/或铵盐, 亚硫酸氢钠与丁-2-烯-1,4-二醇的加合物, 聚醚磺酸酯, 2-丁烯二醇和 NaHSO₃ 的丙氧基化加合物 (例如在 DE-A 2 446 440, 5-9 页, 结构式 I-III 中), 以及能够转化为阳离子基团的结构单元, 如 N-甲基二乙醇胺, 它们能被用作亲水组分。优选的离子或潜离子化合物 A5) 是具有羧基或羧酸和/或磺酸盐基团和/或铵基团的那些。尤其优选的离子化合物 A5) 是含有羧基和/或磺酸盐基团作为离子或潜离子基团的那些, 如 N-(2-氨基乙基)- β -丙氨酸, 2-(2-氨基乙基氨基)乙烷磺酸, 根据 EP-A 0 916 647 的实施例 1 的亲水化剂的盐和二羟甲基丙酸盐。

属于组分 (A2)、(A3) 和 (A5) 之列的羟基组分可以含有双键, 该双键例如可以来源于长链脂族羧酸或脂肪醇。用烯属双键进行官能化是可能的, 例如通过引入烯丙基或丙烯酸或甲基丙烯酸和它们各自的酯。

此外, 根据本发明的 PU 分散体可以含有非离子亲水化合物 (A6), 例如具有至少一个羟基或氨基的聚氧化烯醚。这些聚醚含有 30wt% 到 100wt% 比例的由环氧乙烷衍生的结构单元。适合的聚醚包括具有在 1 和 3 之间的官能度的线性聚醚, 而且还包括通式 (VI) 的化合物:



其中

R¹ 和 R² 彼此独立表示具有 1-18 个 C 原子的二价脂族, 环脂族或芳族基团, 它可以插入氧和/或氮原子, 和

R^3 表示非羟基终端的聚酯或优选聚醚。 R^3 尤其优选表示烷氧基终端的聚环氧乙烷基团。

非离子亲水化合物 A6) 例如包括平均含有 5-70, 优选 7-55 个环氧乙烷单元/分子的单羟基聚环氧乙烷聚醚醇, 如以通常方式通过适合的引发分子的烷氧基化获得的那些(例如在 Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 第 4 版, 19 卷, Verlag Chemie, Weinheim 31-38 页)。适合的引发分子的实例是饱和一元醇如甲醇, 乙醇, 正丙醇, 异丙醇, 正丁醇, 异丁醇, 仲丁醇, 异构体戊醇、己醇、辛醇和壬醇, 正癸醇, 正十二烷醇, 正十四烷醇, 正十六烷醇, 正十八烷醇, 环己醇, 异构甲基环己醇或羟甲基环己烷类, 3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷, 或四氢糠醇; 二甘醇一元醇醚, 例如二甘醇单丁基醚; 不饱和醇类如烯丙醇, 1,1-二甲基烯丙醇或油醇, 芳族醇类如苯酚, 异构甲酚或甲氧基酚类, 芳脂族醇类如苜蓿醇, 茴香醇或肉桂醇; 仲单胺类如二甲基胺, 二乙胺, 二丙基胺, 二异丙基胺, 二丁基胺, 双-(2-乙基己基)-胺, N-甲基-和 N-乙基环己基胺或二环己基胺和杂环仲胺类如吗啉, 吡咯烷, 哌啶或 1H-吡唑。

优选的引发分子是饱和一元醇以及二甘醇单烷基醚。特别优选使用二甘醇单丁基醚作为引发分子。

尤其适合于烷氧基化反应的环氧烷是环氧乙烷和环氧丙烷, 它们可以任意次序或以混合物用于烷氧基化反应。

聚环氧乙烷聚醚醇是纯聚环氧乙烷聚醚或混合聚环氧乙烷聚醚, 它们的至少 30mol%, 优选至少 40mol% 的环氧乙烷单元由环氧乙烷单元组成。优选的非离子化合物是含有至少 40mol% 环氧乙烷单元和不超过 60mol% 环氧丙烷单元的单官能混合聚环氧乙烷聚醚。

为了使本发明的可后交联的 PU 分散体亲水化, 还可以使用离子 (A5) 和非离子 (A6) 亲水化剂的组合。在这种情况下, 优选使用阴离子 (A5) 和非离子 (A6) 亲水化剂的组合。总之, 为了制备本发明的可后交联的 PU 分散体, 优选单纯使用非离子亲水化剂 A6)。

本发明的聚氨酯水分散体以现有技术中已知的方式制备, 例如由 D. Dieterich 在评论文章中所概述的那样 [D. Dieterich, Prog. Org. Coatings 9, 281 (1981)]. 多异氰酸酯组分 A1) 与组分 A2) 和/或 A3) 和/或 A6), 封端剂 A4) 和低分子量扩链剂 A3) 和/或 A5) 反应至完全,

获得聚氨酯，适宜的话，使用随后能够被再次分离出来的溶剂。适合的溶剂是本身已知的常用油漆溶剂，例如乙酸乙酯，乙酸丁酯，乙酸1-甲氧基丙-2-基酯，乙酸3-甲氧基-正丁酯，丙酮，2-丁酮，4-甲基-2-戊酮，环己酮，甲苯，二甲苯，氯苯，石油溶剂油，尤其含有相对高取代芳族化合物的混合物，如可以在名称 Solvent Naphtha, Solvesso[®] (Exxon Chemicals, Houston, USA), Cypar[®] (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Cyclo Sol[®] (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Tolu Sol[®] (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Shellsol[®] (Shell Chemicals, Eschborn, DE) 下商购的那些，碳酸酯，如碳酸二甲酯，碳酸二乙酯，碳酸1,2-亚乙酯和碳酸1,2-异丙酯，内酯，如 β -丙内酯， γ -丁内酯， ϵ -己内酯和 ϵ -甲基己内酯，二乙酸丙二醇酯，二甘醇二甲基醚，二丙二醇二甲基醚，二甘醇乙基和丁基醚乙酸酯，N-甲基吡咯烷酮和N-甲基己内酰胺，或这些溶剂的任何所需混合物。优选的溶剂是丙酮，2-丁酮和N-甲基吡咯烷酮。丙酮是特别优选的。

在进一步的步骤中，能被中和的基团然后任选地被转化为盐形式并转移到水相中。取决于中和度和离子基团的含量，该分散体可以制得非常精细，使得它几乎具有溶液的外观，但非常粗颗粒的配制料也是可行的，并且同样足够稳定。

然而，小于 300nm 的平均粒度是优选的，因为它们改进了多异氰酸酯的乳化作用并因此改进涂膜的质量。

优选的是，多元醇组分 A2)、A3) 和 A6) 以及封端剂 A4) 是在最初时被引入，然后与多异氰酸酯 A1 反应。此后，添加任何其它羟基官能化组分 A3)，让反应混合物反应，获得聚氨酯预聚物，不用添加溶剂。该预聚物通过添加水来分散。然后，例如以水溶液的形式添加任何氨基官能化组分 A3) 和/或 A5)。

本发明的可后交联的 PU 分散体的固体含量可在 10 - 70wt% 的限度内变化。本发明的可后交联的 PU 分散体优选含有 20 - 60wt% 的固体含量，尤其优选 25 - 50wt%。作为整个组合物的比例，溶剂的分数优选低于 15wt%，更优选低于 10wt%，和最优选低于 5wt%。

本发明的 PU 分散体可与含有异氰酸酯反应性基团的适合反应参与物：例如水性粘结剂，如聚氨酯分散体和/或聚丙烯酸酯分散体和/或

它们的混合物或杂化物结合使用。其它适合的反应参与物包括低分子量胺，它们能够在水溶液中加工，获得可热交联的涂料组合物，该组合物可从水相加工。此外，本发明的 PU 分散体还可以引入到 1K 粘结剂，例如聚氨酯分散体和/或聚丙烯酸酯分散体以及聚氨酯-聚丙烯酸酯杂化分散体中。

本发明的可后交联的 PU 分散体还可以在添加其它反应参与物的情况下使用，例如用于涂布或施胶或浸渍含有与异氰酸酯基反应的氢原子的基材。

本发明同样提供了本发明的 PU 分散体在油漆和涂料组合物中的用途。可后交联的聚氨酯-聚脲分散体可以这样加入到配制料中以产生胶料。

本发明的可后交联的 PU 分散体单独或与其它水性粘结剂一起使用，以便制备涂料组合物。这些水性粘结剂例如可以由聚酯、聚丙烯酸酯、聚丁二烯、聚乙酸乙烯酯、聚环氧化物或其它聚氨酯聚合物组成。还可以与可辐射固化的粘结剂结合使用，如在 BP-A-0 753 531 中所述。

本发明的可后交联的 PU 分散体优选用作涂料和粘合剂中的粘结剂。以本发明的组合物为基础的涂料可以施涂于任何所需的基材上，该基材实例是金属，木材，玻璃，玻璃纤维，碳纤维，石头，陶瓷，矿物，混凝土，各种类型的硬和柔性塑料，纺织物和无纺织物，皮革，纸，硬纤维，草杆和沥青，在适当的场合，它们可以在涂布之前提供有常用底漆。优选的基材是玻璃纤维，碳纤维，金属，织物和皮革。一种特别优选的基材是玻璃纤维。

本发明的可后交联的 PU 分散体能够原样使用或与涂料技术中已知的助剂和添加剂，例如非离子和/或阴离子增稠剂，填料，颜料，蜡，助剂 (hand agent)，染料，溶剂，流平剂和生产涂料用交联剂结合使用。

涂料的施涂可通过已知方法，例如刷涂，浇注，刮涂，喷涂，辊涂或浸渍来进行。涂膜可在室温或高温下干燥，但也可在至多 200℃ 下烘烤。

本发明的 PU 分散体可储存和运输，并且可在以后任意需要的时间加工。取决于所选择的聚氨酯的化学组成，获得了具有不同性能的涂

料。因此，能够获得软粘涂层及具有宽硬度范围的热塑性和弹性产品直至玻璃样硬的热固性塑料。

还优选的是，在胶料，尤其玻璃纤维胶料中使用本发明的可后交联的 PU 分散体，或者本发明的可后交联的 PU 分散体作为胶料，尤其玻璃纤维胶料使用。这样，可后交联的聚氨酯-聚脲分散体可以加入到配制料中以生产胶料。

本发明的 PU 分散体能够单独用于胶料或优选与其它粘结剂，例如聚丙烯酸酯分散体，聚氨酯-聚丙烯酸酯杂化分散体，聚乙烯基醚或聚乙烯基酯分散体，聚苯乙烯或聚丙烯腈分散体一起，及与交联剂如封端多异氰酸酯（交联剂）和氨基交联剂树脂如蜜胺树脂结合用于胶料。

此外，可以在施涂前添加其它交联剂。适合于该目的交联剂优选是亲水或亲水化多异氰酸酯交联剂。

为了制备胶料，本发明的可后交联的 PU 分散体一般用作粘结剂组分和交联剂组分，并且可以包含其它组分如乳化剂，其它成膜树脂，粘附促进剂，润滑剂和助剂如润湿剂和抗静电剂。所述粘附促进剂、润滑剂和助剂，制备胶料的方法和施胶玻璃纤维和玻璃纤维后续加工的方法是已知的，例如描述在 K.L. Loewenstein, "The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres", Elsevier Scientific Publishing Corp., Amsterdam, London, New York, 1983 中。

本发明还提供了用包含本发明的 PU 分散体的胶料施胶的玻璃纤维。

用于生产玻璃丝的已知玻璃类型，如 E、A、C 和 S 玻璃以及玻璃纤维生产商本身已知的其它产品均适合于施胶玻璃纤维。在生产连续玻璃丝的所述玻璃类型当中，E 玻璃纤维由于它们不含碱、拉伸强度高和弹性模量高而对于增强塑料是最重要的。

作为基质聚合物，可以使用各种各样的热塑性和热固性聚合物。适合的热塑性聚合物的实例包括以下：聚烯烃如聚乙烯或聚丙烯，聚氯乙烯，加成聚合物如苯乙烯/丙烯腈共聚物，ABS，聚甲基丙烯酸酯或聚甲醛，芳族和/或脂族聚酰胺如聚酰胺 6 或聚酰胺 6,6，缩聚物，如聚碳酸酯，聚对苯二甲酸乙二醇酯，液晶聚芳基酯，聚亚芳基氧，聚砜，聚亚芳基硫醚，聚芳基砜，聚醚砜，聚芳基醚或聚醚酮或聚加

合物如聚氨酯。可以提及的适合热固性聚合物的实例包括以下：环氧树脂类，不饱和聚酯树脂类，酚醛树脂类，胺树脂类，聚氨酯树脂类，聚异氰脲酸酯类，环氧树脂/异氰脲酸酯结合树脂类，呋喃树脂类，氰脲酸酯树脂类和双马来酰亚胺树脂类。

5 实施例

可后交联的 PU 分散体的机械性能用如下所生产的游离薄膜测定：

在由能够设定确切距离的两个抛光辊组成的敷膜器中，在其后辊前插入隔离纸。使用测隙规调节纸和前辊之间的距离。该距离相应于所得涂层的湿膜厚度，并且可被调节到各涂层的所需加入量。涂布还能够以两道或多道涂层连续进行。为了施涂各道涂层，将产品（预先通过添加氨/聚丙烯酸将水性配制料调节至 4500mPa.s 的粘度）倾倒在纸张和前辊之间的辊隙上，垂直向下拉走隔离纸，即在纸上形成相应的薄膜。在施涂两道或多道涂层的场合，将各道涂层干燥，再重新插入纸。

15 用 >100 μ m 厚的薄膜根据 DIN 53504 测定 100% 模量。

用激光关联能谱法(仪器:Malvern Zetasizer 1000, Malver Inst. Limited)测定 PU 分散体的平均粒度(指的是数量均值)。

根据 DIN EN 12280-3 进行在水解条件下的薄膜储存。这些薄膜样品的机械性能根据 DIN 53504 在标准条件下(20 $^{\circ}$ C 和 65% 湿度)储存 20 24 小时后测定。

实施例 1 (本发明)：

将 128.8g 的聚醚 Desmophen[®] 3600Z (德国 Bayer AG, 具有 2000 的平均摩尔量的以环氧丙烷为基础的二官能化聚醚(OHZ=56)), 25.6g Polyether[®] L 400 (德国 Bayer AG, 具有 561 的平均摩尔量的以环氧丙烷为基础的二官能化聚醚(OHZ=200)), 86.4g Polyether LB 25 (德国 Bayer AG, 具有 2250 的平均摩尔量的以环氧乙烷/环氧丙烷为基础的单官能化聚醚(OHZ=25)) 和 21.5g 的 N-叔丁基苄基胺加入到容器中, 并加热到 70 $^{\circ}$ C。然后, 在 5 分钟的过程中加入 100.01g Desmodur[®] W (德国 Bayer AG)。在 75 $^{\circ}$ C 下的后续搅拌时间是 45 分钟。在添加 5.2g 25 20 的三羟甲基丙烷后, 在 75 $^{\circ}$ C 下搅拌反应混合物, 直到已达到理论 NCO 值为止, 然后冷却到 60 $^{\circ}$ C。通过在 10 分钟的过程中添加 527.0g 水(20 $^{\circ}$ C) 来进行分散。分散后, 立即在 5 分钟的过程中添加 40 $^{\circ}$ C 的 1.70g

一水合肼，10.2g 的异佛尔酮二胺和 178.6g 的水的溶液。随后在 40℃ 下的搅拌时间是 3 小时。这样获得了储存稳定的含封端异氰酸酯基的 PU 水分散体，它具有 33.0% 的固体含量。

实施例 2 (对比):

- 5 将 128.8g 的聚醚 Desmophen® 3600 Z (德国 Bayer AG, 具有 2000 的平均摩尔量的以环氧丙烷为基础的二官能化聚醚(OHZ=56)), 25.6g Polyether® L 400 (德国 Bayer AG, 具有 561 的平均摩尔量的以环氧丙烷为基础的二官能化聚醚(OHZ=200)), 86.4g Polyether LB25 (德国 Bayer AG, 具有 2250 的平均摩尔量的以环氧乙烷/环氧丙烷为基础
- 10 的单官能化聚醚(OHZ=25)) 和 14.9g 的 ϵ -己内酰胺引入到容器中, 再加热到 70℃。然后, 在 5 分钟的过程中加入 100.01g Desmodur® W (德国 Bayer AG), 再将反应混合物加热到 100℃。在 100℃ 下的后续搅拌时间是 45 分钟。在添加 5.2g 的三羟甲基丙烷后, 在 100℃ 下搅拌反应混合物, 直到已达到理论 NCO 值为止, 然后冷却到 60℃。通过在 10
- 15 分钟的过程中添加 527.0g 水 (20℃) 来进行分散。分散后, 立即在 5 分钟的过程中添加 40℃ 的 1.70g 一水合肼、10.2g 的异佛尔酮二胺和 178.6g 的水的溶液。随后在 40℃ 下的搅拌时间是 3 小时。这样获得了储存稳定的含封端异氰酸酯基的 PU 的水分散体, 它具有 34.6% 的固体含量。

表 1: 由实施例 1 和 2 生产的游离漆膜的机械性能的结果

	实施例 1(本发明)	实施例 2(对比)
封端剂	叔丁基苄基胺	己内酰胺
平均粒度	169nm	180nm
干燥条件	10min, 125℃	10min, 125℃
拉伸试验: 0 值		
100%模量 [MPa]	2.2	1.1
拉伸强度 [MPa]	2.9	1.1
断裂伸长率 [%]	190	130
水解 7 天后的拉伸试验		
拉伸强度 [MPa]	4.0	有流挂
断裂伸长率 [%]	200	有流挂
水解 2 周后的拉伸试验		
拉伸强度 [MPa]	4.0	有流挂
断裂伸长率 [%]	260	有流挂
水解 4 周后的拉伸试验		
拉伸强度 [MPa]	4.3	有流挂
断裂伸长率 [%]	130	有流挂
水解 6 周后的拉伸试验		
拉伸强度 [MPa]	4.3	有流挂
断裂伸长率 [%]	120	有流挂
水解 8 周后的拉伸试验		
拉伸强度 [MPa]	3.9	有流挂
断裂伸长率 [%]	130	有流挂

表 1 中所示结果证明, 使用由实施例 1 得到的本发明 PU 分散体, 与用现有技术 PU 分散体 (实施例 2) 相比, 获得了明显更高的耐水解性。此外, 从拉伸强度和断裂伸长率可以看出, 用由实施例 1 得到的分散体, 由于封端剂 N-叔丁基苄基胺的解封端温度更低, 与含有现有技术封端剂 (己内酰胺) 的由实施例 2 获得的分散体相比, 在 125℃ 下的 10 分钟的干燥时间后获得了明显更高的机械性能。

虽然在前面为了举例说明已详细描述了本发明，但应该理解的是，这些细节仅用于说明，以及在不偏离本发明的精神和范围的情况下，本领域的那些技术人员能够在其中做出各种变化，只是要受权利要求的限制。

5