



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107001903 B

(45)授权公告日 2020.03.06

(21)申请号 201580066143.5

(22)申请日 2015.12.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107001903 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(30)优先权数据
14196561.6 2014.12.05 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.06.05

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2015/078370 2015.12.02

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/087518 DE 2016.06.09

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72)发明人 K-H·舒马赫 G·桑德斯
K·西曼卡斯 O·哈茨

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 钟守期 王馨

(51)Int.Cl.
C09J 175/06(2006.01)
C08G 18/66(2006.01)
C08G 18/76(2006.01)
C08G 18/73(2006.01)
C08G 18/42(2006.01)
C08G 18/38(2006.01)
B32B 7/12(2006.01)

(56)对比文件
CN 101120030 A,2008.02.06,
EP 2166057 A1,2010.03.24,
EP 2359805 A1,2011.08.24,
US 2005080203 A1,2005.04.14,
US 2011150806 A1,2011.06.23,
CN 1145372 A,1997.03.19,

审查员 周磊

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

包含聚氨酯和乙氧基化脂肪醇的水性粘合剂分散体

(57)摘要

本发明涉及一种包含分散的聚氨酯和乙氧基化脂肪醇作为乳化剂的水性粘合剂分散体。所述聚氨酯由特定的有机二异氰酸酯、选自特定的聚酯二醇和聚醚二醇的二羟基化合物、具有对异氰酸酯基团呈反应性的基团且具有至少一个离子基团的化合物构成。所述粘合剂分散体可用作例如用于复合薄膜层压或用于具有柔性装饰膜的刚性模制品的层压的层压粘合剂。

1. 一种水性粘合剂分散体, 包含

a) 至少一种分散的聚氨酯, 其由如下构成:

a1) 至少一种有机二异氰酸酯, 选自式X(NCO)₂的二异氰酸酯, 其中X为具有4至15个碳原子的非环状脂族烃基、具有6至15个碳原子的脂环族烃基、具有6至15个碳原子的芳族烃基或具有7至15个碳原子的芳脂族烃基,

a2) 至少一种选自聚酯二醇和聚醚二醇的二羟基化合物, 所述聚酯二醇由至少一种脂族二羧酸和至少一种链烷二醇形成, 且所述聚醚二醇选自聚环氧丙烷和聚四氢呋喃,

a3) 至少一种具有至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团且还带有至少一个离子基团或一个可转化为离子基团的基团的化合物,

a4) 任选地, 与a1) 至a3) 不同的其他化合物, 和

b) 至少一种选自乙氧基化脂肪醇的非离子乳化剂。

2. 根据权利要求1所述的水性粘合剂分散体, 其中, 所述二羟基化合物a2具有的数均分子量为500至5000g/mol且不包含离子基团或可转化为离子基团的基团。

3. 根据权利要求1或2所述的水性粘合剂分散体, 其中, 基于水性粘合剂分散体计, 所述聚氨酯a) 的含量为30至55重量%, 且基于固体的总量计, 所述非离子乳化剂b) 的含量为0.5至2重量%。

4. 根据权利要求1或2所述的水性粘合剂分散体, 其中, 二异氰酸酯a1) 选自六亚甲基二异氰酸酯、1-异氰酸根合-3,5,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷、2,6-二异氰酸根合甲苯、2,4-二异氰酸根合甲苯和四甲基苯二甲基二异氰酸酯或其混合物。

5. 根据权利要求1或2所述的水性粘合剂分散体, 其中, 二羟基化合物a2) 选自己二酸-丁二醇聚酯和己二酸-己二醇聚酯。

6. 根据权利要求1或2所述的水性粘合剂分散体, 其中, 化合物a3) 选自二羟基羧酸、二氨基羧酸和二氨基磺酸。

7. 根据权利要求1或2所述的水性粘合剂分散体, 其中, 所述乙氧基化脂肪醇b) 选自具有8至50的乙氧基化度的C16-C18脂肪醇。

8. 根据权利要求1或2所述的水性粘合剂分散体, 其中, 聚氨酯a) 由如下构成:

a1) 至少一种有机二异氰酸酯, 其选自六亚甲基二异氰酸酯、1-异氰酸根合-3,5,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷、2,6-二异氰酸根合甲苯、2,4-二异氰酸根合甲苯和四甲基苯二甲基二异氰酸酯或其混合物,

a2) 至少一种选自己二酸-丁二醇聚酯和己二酸-己二醇聚酯的二羟基化合物,

a3) 至少一种具有至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团、且还带有至少一个离子基团或一个可转化为离子基团的基团的化合物, 其选自二氨基羧酸和二氨基磺酸,

a4) 任选地, 与a1) 至a3) 不同的其他化合物, 且

所述水性粘合剂分散体包含

b) 基于固体总量计0.5至2重量%的至少一种非离子乳化剂, 其选自具有8至50的乙氧基化度的C16-C18脂肪醇。

9. 根据权利要求1-8中任一项所述的水性粘合剂分散体用作层压粘合剂的用途, 更特别用于复合薄膜层压或用于具有柔性装饰膜的刚性模制品的层压。

包含聚氨酯和乙氧基化脂肪醇的水性粘合剂分散体

[0001] 本发明涉及一种包含特定分散的聚氨酯及乙氧基化脂肪醇作为乳化剂的水性粘合剂分散体。所述粘合剂分散体可用作例如复合薄膜层合的层压粘合剂。

[0002] 通常,聚氨酯水性分散体的胶体稳定性通过具有可离子化基团的化合物的共聚反应或者通过可转化为可离子化基团(例如羧酸基团或磺酸基团)的官能团的引入而产生。实例为扩链剂,例如乙二胺单丙酸的钠盐或乙二胺单乙磺酸的钠盐,或引入二羟甲基丙酸(DMPA),随后中和羟基官能团。这类聚氨酯水性分散体描述于例如WO 2007/028760、WO 06/087348或WO 06/087317中。以此方式得到的分散体的胶体稳定性对于许多工业粘合剂应用是足够的。然而,在高剪切力作用于分散体的特定应用工序中,例如在辊-系统应用的操作中或在剪切-加强泵送过程的操作中,以这种方式稳定的分散体经常形成凝块,然而由于缺乏胶体稳定性,这对其工业应用产生不利影响。此外,如果所述聚氨酯分散体还暴露于升高的电解质浓度,例如在用硬水稀释或用富含离子的添加剂配制的情况下,这个问题将会在更大程度上发生。

[0003] 本发明的目的是实现聚氨酯水性分散体的剪切稳定性和/或电解质稳定性的显著提高,尤其是针对粘合剂应用,以尽可能地避免上述问题影响应用。同时另外,尽量不改变所述粘合剂分散体所需的性能特性,特别是粘合性能和发泡性能。显著增加的形成泡沫的趋势可导致应用问题,例如作为干燥泡沫的结果导致涂层图案缺陷,这应该尽可能避免。

[0004] 作为解决所述问题的方法,已发现通过加入例如0.5至2重量%(基于固体含量)的至少一种脂肪醇乙氧基化物,可实现分散体的剪切稳定性和电解质稳定性的显著提高,而不会显著增加在加工期间所述分散体的发泡,且不会不可接受地降低粘合特性。

[0005] 本发明提供一种水性粘合剂分散体,包含

[0006] a) 至少一种分散的聚氨酯,其由如下构成:

[0007] a1) 至少一种有机二异氰酸酯,选自式X(NCO)₂的二异氰酸酯,其中X为具有4至15个碳原子的非环状脂族烃基、具有6至15个碳原子的脂环族烃基、具有6至15个碳原子的芳族烃基或具有7至15个碳原子的芳脂族烃基,

[0008] a2) 至少一种选自聚酯二醇和聚醚二醇的二羟基化合物,所述聚酯二醇由至少一种脂族二羧酸和至少一种链烷二醇形成,且所述聚醚二醇选自聚环氧丙烷和聚四氢呋喃,

[0009] a3) 至少一种具有至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团且还带有至少一个离子基团或一个可转化为离子基团的基团的化合物,

[0010] a4) 任选地,与a1)至a3)不同的其他化合物,和

[0011] b) 至少一种选自乙氧基化脂肪醇的非离子乳化剂。

[0012] 合适的二异氰酸酯a1)为例如四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、十二亚甲基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合环己烷、1-异氰酸根合-3,5,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷(IPDI)、2,2-双(4-异氰酸根合环己基)丙烷、三甲基己烷二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合苯、2,4-二异氰酸根合甲苯、2,6-二异氰酸根合甲苯(TDI)、4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、2,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、对苯二甲基二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯(TMXDI)、双(4-异氰酸根合环己基)甲烷(HMDI)的异构体例如反式/反式、顺

式/顺式及顺式/反式异构体、及由这些化合物组成的混合物。这类二异氰酸酯可市售获得。二异氰酸酯a1) 尤其优选选自六亚甲基二异氰酸酯、1-异氰酸根合-3,5,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷、2,6-二异氰酸根合甲苯及四甲基苯二甲基二异氰酸酯或其混合物。

[0013] 这些二异氰酸酯的重要混合物特别是二异氰酸根合甲苯和二异氰酸根合二苯基甲烷各自的结构异构体的混合物, 尤其合适的是80mol%的2,4-二异氰酸根合甲苯和20mol%的2,6-二异氰酸根合甲苯的混合物。还特别有利的是芳族异氰酸酯例如2,4-二异氰酸根合甲苯和/或2,6-二异氰酸根合甲苯与脂族或脂环族异氰酸酯例如六亚甲基二异氰酸酯或IPDI的混合物, 其中, 脂族异氰酸酯与芳族异氰酸酯的优选混合比为4:1至1:4。

[0014] 所述二羟基化合物a2) 优选具有500至5000g/mol、优选1000至3000g/mol的数均分子量。所述二羟基化合物a2) 优选不包含离子基团或可转化为离子基团的基团。

[0015] 所述二羟基化合物a2) 可为聚酯二醇。优选使用通过二元醇和二元羧酸反应得到的聚酯二醇。代替游离二羧酸, 也可使用低级醇(具有1至4碳原子的醇)的相应二羧酸酐或相应二羧酸酯或其混合物用于制备聚酯二醇。所述二羧酸为脂族的。优选的二羧酸为通式 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ 的二羧酸, 其中 y 为1至20的值, 优选为2至20的偶数, 实例为琥珀酸、己二酸、癸二酸十二烷二甲酸。特别优选己二酸。

[0016] 所考虑的链烷二醇的实例包括乙二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,3-二醇、戊烷-1,5-二醇、新戊二醇、双(羟甲基)环己烷例如1,4-双(羟甲基)环己烷、2-甲基丙烷-1,3-二醇、甲基戊烷二醇及二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、二丙二醇、聚丙烯二醇、二丁二醇、以及聚丁二醇。优选的二醇为通式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ 的二醇, 其中 x 为1至20的值, 优选2至20的偶数。其实例为乙二醇、丁烷-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇、辛烷-1,8-二醇、十二烷-1,12-二醇和新戊二醇。特别优选丁烷-1,4-二醇和己烷-1,6-二醇。

[0017] 所述二羟基化合物a2) 可为选自聚环氧丙烷和聚四氢呋喃的聚醚二醇。所述聚醚二醇可特别通过例如在 BF_3 的存在下环氧丙烷或四氢呋喃与其本身聚合得到, 或者通过这些化合物(任选地作为混合物或依次)与包含活性氢原子的起始组分例如醇或胺(实例为水、乙二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、2,2-双(4-羟苯基)丙烷或苯胺)的加成反应得到。合适的聚四氢呋喃具有例如240至5000g/mol或500至5000g/mol或500至4500g/mol的数均分子量。

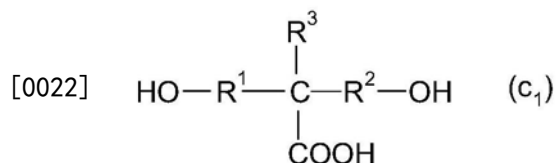
[0018] 所述聚氨酯优选由基于所有的二羟基化合物计至少50重量%、更优选至少85重量%、非常优选至少95重量%或100重量%的聚酯二醇或聚醚二醇a2)形成。还可使用上述聚酯二醇和聚醚二醇的混合物。优选的二羟基化合物a2)为上述聚酯二醇。特别优选己二酸-丁二醇聚酯和己二酸-己二醇聚酯。

[0019] 为了实现聚氨酯的水分散性, 所述聚氨酯由具有至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团和至少一个阴离子基团的化合物a3)构成。根据本发明, “阴离子基团”也包含可通过中和转化为阴离子基团的酸基团。阴离子基团更特别为磺酸根、羧酸根、磷酸根基团, 和/或相应的羧酸、磺酸和磷酸基团。化合物a3) 优选选自二羟基羧酸、二氨基羧酸和二氨基磺酸。优选计算具有阴离子基团的组分在所述聚氨酯的合成组分的总量中的比例, 使得基于所有单体(a1)至(a4)的重量计, 阴离子基团的摩尔量为30至1000mmol/kg或50至800mmol/kg或50至500mmol/kg, 更优选80至300mmol/kg聚氨酯。

[0020] 所考虑的具有阴离子基团和/或具有通过中和转化为阴离子基团的酸基团的单体

通常包括脂族、脂环族、芳脂族或芳族羧酸和磺酸,其带有至少一个醇羟基或至少一个伯氨基或仲氨基。

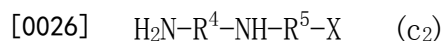
[0021] 优选二羟基烷基羧酸,尤其是具有3至10个碳原子的二羟基烷基羧酸,例如也被描述于US-A 3 412 054中。尤其优选具有通式(c₁)的化合物



[0023] 其中,R¹和R²为C₁-C₄链烷二基单元且R³为C₁-C₄烷基单元,特别优选二羟甲基丙酸(DMPA)。

[0024] 另外合适的是相应的二羟基烷基磺酸和二羟基烷基磷酸,例如2,3-二羟基丙烷磷酸。其他合适的是分子量为约500至10 000g/mol且带有至少两个羧酸根基团的二羟基化合物,其已知于DE-A 3 911 827。它们可通过二羟基化合物与四羧酸二酐例如均苯四酸二酐或环戊烷四羧酸二酐以摩尔比2:1至1.05:1经加聚反应而获得。尤其合适的二羟基化合物为本文中阐述的二醇。

[0025] 作为具有对异氰酸酯呈反应性的氨基的化合物a₃,可考虑的是氨基羧酸,例如赖氨酸、β-丙氨酸或记载于DE-A 2034479中的脂族二伯二胺与α,β-不饱和羧酸或磺酸的加合物。该种化合物例如符合式(c₂)



[0027] 其中,R⁴和R⁵彼此独立为C₁-C₆链烷二基单元,优选亚乙基,且X为COOH或SO₃H。特别优选的式c₂的化合物为N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙烷羧酸和N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙烷磺酸。

[0028] 进一步优选上述脂族二伯二胺与2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸的加合物,例如记载于DE专利1 954 090中。同样高度合适的化合物a₃为脂族二胺例如乙二胺或丙二胺与丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的加合物。

[0029] 使用合适的中和剂将所述聚氨酯的阴离子基团中和至至少10mol%,优选至少40mol%,更优选至少70mol%,非常优选至少90mol%且更特别完全(100mol%)的程度,因而以盐的形式存在,其中,酸基团为阴离子且中和剂以阳离子的形式存在。中和剂例如为氨、碱金属氢氧化物例如NaOH或KOH,或烷醇胺。

[0030] 所述聚氨酯可任选地由与化合物a₁)至a₃)不同的其他化合物a₄)构成。化合物a₄)例如用于交联或扩链。它们通常是大于二价的非酚类醇、具有两个或更多个伯氨基和/或仲氨基的胺,以及除一个或多个醇羟基外还带有一个或多个伯氨基和/或仲氨基的化合物。

[0031] 化合物a₄)例如为非聚合二醇,其具有例如60至500g/mol、优选62至200g/mol的分子量。也可使用例如所述的用于制备聚酯二醇的短链烷二醇的合成组分,其中优选具有2至12个碳原子的二醇、具有2至12个碳原子和偶数个碳原子的无支链的二醇,及戊烷-1,5-二醇和新戊二醇。基于二醇的总量计,所述二羟基化合物a₂)的比例优选为10至100mol%,且基于二醇的总量计,所述非聚合二醇的比例优选为0至90mol%。所述二羟基化合物a₂)与上述非聚合二醇的摩尔比特别优选为0.1:1至5:1,更优选为0.2:1至2:1。

[0032] 化合物a₄)例如还为异氰酸酯,其除游离异氰酸酯基团外还带有其他封端的异氰

酸酯基团例如脲二酮基或碳二亚胺基。

[0033] 可用于建立支化度或交联度的、具有大于2的官能度的醇例如为三羟甲基丙烷、甘油或糖。

[0034] 由于胺一般比醇或水与异氰酸酯反应更快,尤其是当在水的存在下进行扩链和/或交联时,使用具有2个或更多个伯氨基和/或仲氨基的多胺。当期望具有高分子量的交联聚氨酯或聚氨酯水性分散体时,这通常是必要的。在该情况中,工序是制备带有异氰酸酯基团的预聚物,并使其在水中快速分散,然后通过添加具有多个对异氰酸酯呈反应性的氨基的化合物而进行扩链或交联。基于对异氰酸酯呈反应性的基团的总量计,所述聚氨酯可包含例如1至30mol%、更优选4至25mol%的至少一种具有至少2个异氰酸酯-反应性氨基的多胺作为单体a4)。

[0035] 用于此目的的合适的胺通常为分子量为32至500g/mol、优选60至300g/mol的多官能胺,其包含至少两个选自伯氨基和仲氨基的氨基。其实例为二胺,例如二氨基乙烷、二氨基丙烷、二氨基丁烷、二氨基己烷、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷(异佛尔酮二胺,IPDA)、4,4'-二氨基二环己基甲烷、1,4-二氨基环己烷、氨基乙基乙醇胺、胍、水合胍,或三胺例如二亚乙基三胺或1,8-二氨基-4-氨基甲基辛烷。所述胺也可以封端的形式使用,例如以相应的酮亚胺(参见例如CA-A 1,129,128)、甲酮连氮(参见例如US-A 4,269,748)或胺盐(参见US-A 4,292,226)的形式。例如,如在US-A 4,192,937中使用的噁唑烷也代表封端的多胺,其可用于制备本发明的聚氨酯用于预聚物扩链。当使用该封端的多胺时,通常在水的情况下将它们与预聚物混合,然后将该混合物与分散水或部分分散水混合,以便通过水解释放相应的多胺。优选使用二胺和三胺的混合物,更优选异佛尔酮二胺(IPDA)和二亚乙基三胺(DETA)的混合物。

[0036] 可用于建立一定程度的支化度或交联度的、具有大于2的官能度的醇例如为三羟甲基丙烷、甘油或糖。出于同样的目的,也可使用具有大于2的官能度的异氰酸酯作为化合物a4)。商购化合物的实例为异氰脲酸酯或六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲。

[0037] 进一步考虑的化合物a4)为一元醇,其除羟基外还带有其他对异氰酸酯呈反应性的基团,例如具有一个或多个伯氨基和/或仲氨基的一元醇,例如单乙醇胺。

[0038] 化合物a4)——其可任选地使用——也可为单异氰酸酯、一元醇及单伯胺和单仲胺。通常,其比例不超过10mol%,基于单体的总摩尔量计。这些单官能化合物通常带有其他官能团例如烯属基团或羰基,用于将官能团引入至聚氨酯,从而允许所述聚氨酯分散和/或交联或经受进一步类似聚合的反应。适于此目的的单体例如异丙烯基- α , α -二甲基苄基异氰酸酯(TMI)和丙烯酸的酯或甲基丙烯酸的酯例如丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸羟乙酯。

[0039] 化合物a4)还例如具有至少一个异氰酸酯基团或一个异氰酸酯-反应性基团和另外的亲水基团(例如非离子基团或阳离子基团)的化合物。特别合适的非离子亲水基团为由优选5至100,更优选10至80的重复的环氧乙烷单元构成的聚乙二醇醚。所述聚环氧乙烷单元的量可为0至10重量%,优选0至6重量%,基于所有化合物a1)-a4)的重量计。具有非离子亲水基团的优选单体为聚环氧乙烷二醇、聚环氧乙烷单醇及聚乙二醇和带有末端醚化的聚乙二醇基团的二异氰酸酯的反应产物。这类二异氰酸酯及其制备方法阐述于专利US-A 3,905,929和US-A 3,920,598中。

[0040] 如何通过选择相互反应的单体的比例以及每分子的反应性官能团的算术平均值

来调整聚氨酯的分子量,这在聚氨酯化学领域中是公知常识。通常选择合成组分以及它们各自的摩尔量,使得A:B比例

[0041] A) 为异氰酸酯基团的摩尔量,且

[0042] B) 为羟基的摩尔量和在加成反应中能与异氰酸酯反应的官能团的摩尔量之和,

[0043] 为0.5:1~2:1,优选0.8:1~1.5,更优选0.9:1~1.2:1。非常优选所述比例A:B尽可能接近1:1。

[0044] 通常,所使用的聚氨酯合成组分带有平均1.5至2.5,优选1.9至2.1,更优选2.0的异氰酸酯基团和/或在加成反应中能与异氰酸酯反应的官能团。

[0045] 所述聚氨酯优选包括至少50重量%,更优选至少80重量%,非常优选至少90重量%或100重量%的化合物a1)-a3)。

[0046] 化合物a4) 的量优选为小于10重量%,更优选小于5或2重量%,非常优选小于1重量%,在每种情况下基于所有的聚氨酯合成组分的总和计。在一个特别优选的实施方案中,所述聚氨酯仅由化合物a1)-a3) 合成。

[0047] 在本发明的水性分散体中存在的用于制备聚氨酯的合成组分的聚加成反应可在20至180°C、优选70至150°C的反应温度下,在大气压下或在自生压力下进行。所需的反应时间通常在1至20小时、更特别1.5至10小时的范围内。在聚氨酯化学领域中,已知反应时间被参数例如温度、单体浓度和单体活性影响。

[0048] 可使用有机或有机金属化合物催化所述反应,即用于制备聚氨酯的合成组分的聚加成反应。合适的催化剂包括二月桂酸二丁基锡(DBTL)、辛酸锡(II)、钛酸四丁酯(TBOT)或二氮杂双环[2.2.2]辛烷。其他合适的催化剂为铯盐,尤其是铯羧酸盐,例如铯的甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐、己酸盐或2-乙基己酸盐。

[0049] 适用于进行加聚(即,单体a)、b)、c) 和任选的d) 和e) 的反应) 的聚合设备包括搅拌釜,特别是当使用溶剂以确保低粘度和有效移出热量时。优选的溶剂与水无限混溶,并在大气压力下具有40至100°C的沸点,且与单体缓慢反应或完全不反应。

[0050] 所述分散体例如可通过以下方法之一制备:根据“丙酮法”,在可与水混溶且在大气压力下沸点低于100°C的溶剂中,由合成组分制备离子聚氨酯。加入足够的水以便形成其中水呈连续相的分散体。

[0051] “预聚物混合方法”不同于丙酮法,区别在于,首先制备带有异氰酸酯基团的预聚物,而不是完全反应的(潜在的)离子聚氨酯。在这种情况下选择组分以便所定义的比例A:B大于1.0且最高达3,优选1.05至1.5。所述预聚物首先分散于水中,然后通过异氰酸酯基团与带有多于2个异氰酸酯-反应性氨基的胺反应而任选地交联,或通过异氰酸酯基团与带有2个异氰酸酯-反应性氨基的胺反应而扩链。当不添加胺时,扩链也会发生。在这种情况下,异氰酸酯基团被水解为氨基,其通过与在预聚物中残余的异氰酸酯基团反应而被消耗,同时扩链。

[0052] 通常,如果在制备聚氨酯期间也使用溶剂,则例如所述溶剂的大部分将在减压下通过蒸馏而从所述分散体中移除。所述分散体优选具有低于10重量%的溶剂的量,且尤其优选不含溶剂。溶剂被理解为有机溶剂。

[0053] 所获得的聚氨酯水性分散体优选具有10至70重量%、优选30至55重量%的固体含量。

[0054] 在N,N-二甲基甲酰胺(DMF、21℃)中,所述聚氨酯优选具有20至60的K值。所述K值为相对粘度值,其类似于DIN 53 726,在25°下测定。它包括相对于纯DMF的流速,在DMF中聚氨酯的1重量%浓度的溶液的流速,并表征所述聚氨酯的平均分子量。

[0055] 所述水性粘合剂分散体包含至少一种选自乙氧基化脂肪醇的非离子乳化剂。在所述分散体中,乙氧基化脂肪醇的量优选为0.5至3重量%,更优选为0.5至2重量%,基于在所述分散体中的固体成分计。

[0056] 合适的脂肪醇例如在脂肪链中具有4至30,优选10至18,更优选16至18个碳原子的脂肪醇。乙氧基化度优选为8至50。乙氧基化脂肪醇例如具有通式Z(OCH₂CH₂)_m-OH的乙氧基化脂肪醇,其中Z为具有4至30、优选10至18、更优选16至18个碳原子的烷基,m为1至50、优选8至50的值。合适的实例包括丁醇、异丁醇、己醇、辛醇、癸醇、十二烷醇、十四烷醇、十五烷醇、十六烷醇、十八烷醇、二十烷醇、二十二醇、二十四烷醇和三十烷醇的乙氧基化物。特别优选在脂肪链中具有16至18个碳原子,且乙氧基化度为8至50的脂肪醇。

[0057] 水性粘合剂分散体优选包含基于粘合剂分散体的30至55重量%的聚氨酯a)和基于固体总量的0.5至2重量%的非离子乳化剂b)。

[0058] 在一个优选的水性粘合剂分散体中,所述聚氨酯a)由如下构成:

[0059] a1)至少一种有机二异氰酸酯,其选自六亚甲基二异氰酸酯、1-异氰酸根合-3,5,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷、2,6-二异氰酸根合甲苯、2,4-二异氰酸根合甲苯和四甲基苯二甲基二异氰酸酯或其混合物,

[0060] a2)至少一种选自己二酸-丁二醇聚酯和己二酸-己二醇聚酯的二羟基化合物,

[0061] a3)至少一种具有至少一个对异氰酸酯基团呈反应性的基团且还带有至少一个离子基团或可转化为离子基团的基团的化合物,其选自二氨基羧酸和二氨基磺酸,

[0062] a4)任选地,与a1)至a3)不同的其他化合物,并且

[0063] 所述分散体包含

[0064] b)基于固体总量,0.5至2重量%的至少一种选自乙氧基化度为8至50的C16-C18脂肪醇的非离子乳化剂。

[0065] 所述聚氨酯水性分散体可在没有其他添加剂的情况下用作粘合剂。尽管如此,它们可任选地包含其他助剂和佐剂。其他成分的实例包括交联剂、推进剂、消泡剂、和与乳化剂b)不同的其他乳化剂、增稠剂、触变剂、着色剂例如染料和颜料、增塑剂或增粘树脂例如天然树脂或改性树脂如松香酯或合成树脂如邻苯二甲酸酯树脂。水性组合物可包含用于特定用途所需的交联剂,例如碳二亚胺或氮丙啶。

[0066] 所述水性组合物或聚氨酯分散体适合于固体制品或柔性箔或金属片、塑料、纸张、纺织品、皮革或木材的涂层。常规的技术例如喷涂或刮涂可在它们以薄膜的形式用于这些制品的应用中使用和用于它们的干燥。干燥可在室温下或在高温下进行。

[0067] 所述粘合剂分散体可特别用作接触粘合剂(粘合剂的双面应用)、泡沫粘合剂(粘合剂包含发泡剂)或层压粘合剂,例如用于汽车内部部件或用于家具层压或用于复合薄膜层压。用于粘接的基材的实例包括由木材、金属、塑料、纤维模制品例如MDF板或纸张制造的基材。

[0068] 本发明的聚氨酯分散体特别适合作为粘合剂或作为用于粘合剂的粘结剂,特别优选层压粘合剂。因而必须在1K(单组分)和2K(双组分)体系之间作出区分。所述水性组合物

适于1K和2K体系。1K体系可包含交联剂且存储稳定。在2K体系的情况下,直到使用前才加入交联剂。所述粘合剂分散体也可不包含与聚氨酯发生交联反应的化合物。在这种情况下,本发明的聚氨酯分散体可优选用作单组分(1K)粘合剂,更特别地1K层压粘合剂。

[0069] 由金属、塑料、纸张、皮革、木材或纤维模制品例如MDF板制成的制品也可通过如下方式与其他制品结合,优选与以上提到的制品结合:将本发明的水性分散体以薄膜的形式施用至这些制品中的至少一个上,并且在所述薄膜干燥之前或之后,将其连接至另一制品。在这种情况下,所述薄膜优选被加热至50至150℃的温度。

[0070] 在用作用于具有装饰箔的固体支撑物的表面增强的层压粘合剂时,一般而言,聚合物箔,纸张、特别是使用聚合物涂覆的或浸渍的装饰纸张或皮革被粘接至由木材(一个包含粘接木纤维材料,例如木屑压合板或其他包含纤维素材料的板的术语)制造的制品上或金属或塑料上。例如,家具或家具部件与纸或聚合物箔层压,或者汽车内部部件与由PVC或TPO制成的聚合物箔层压。

[0071] 所述聚氨酯分散体特别适合作为粘合剂用于具有柔性装饰箔的刚性模制品的层压或用于复合膜的生产。主要使用的箔材料是聚乙烯,聚丙烯,特别是双轴向聚丙烯(OPP),聚酰胺,聚酯,PVC,乙酸纤维素,玻璃纸以及诸如锡和铝的金属,特别包括金属化聚合物箔,例如金属化聚烯烃箔或聚酯箔。所述聚合物箔,特别是聚烯烃箔可以任选地进行电晕预处理。

[0072] 在1K体系的情况下,也可首先施用本发明的组合物至聚合物箔用于层压,或施用至纸张用于层压,并存储涂覆的聚合物箔或涂覆的纸张直至例如在稍晚的时间点进行所述家具部件的层压或汽车内部部件的层压。

[0073] 所述层压粘合剂优选施加到待粘接的基材中的至少一个,并且通常仅一个。优选地,涂覆的基材通常短时间干燥后在30至80℃的温度下彼此压制或与未涂覆的基材压制。

[0074] 本发明的聚氨酯分散体具有低粘度。当本发明的聚氨酯分散体或本发明的组合物用作粘合剂或层压粘合剂时,所得的复合材料具有高强度,特别包括高热稳定性,即在高温下的强度。1K体系形式的本发明组合物(具有封端的反应性基团的交联剂)储存稳定,并且可以应用于待层压的聚合物箔或纸张,并以该形式储存。

[实施例]

[0075] 实施例1

[0076] 水性分散体,包含

[0077] (a) 40重量份的聚氨酯,由如下物质形成:

[0078] 4重量份的二异氰酸根合甲苯(2,4-或2,6-二异氰酸根合甲苯)

[0079] 4重量份的六亚甲基二异氰酸酯

[0080] 87重量份的分子量Mn为2400的己二酸/丁二醇聚酯

[0081] 5重量份的乙二胺单丙酸的钠盐

[0082] (b) 1重量%(基于聚氨酯)的 **Lutensol®** AT 18 (C16-18脂肪醇,用18个环氧乙烷单元乙氧基化)

[0083] 实施例2

[0084] 水性分散体,包含

- [0085] (a) 40重量份的聚氨酯,由如下物质形成:
- [0086] 4重量份的二异氰酸根合甲苯(2,4-或2,6-二异氰酸根合甲苯)
- [0087] 4重量份的六亚甲基二异氰酸酯
- [0088] 87重量份的分子量Mn为2400的己二酸/丁二醇聚酯
- [0089] 5重量份的乙二胺单丙酸的钠盐
- [0090] (b) 1重量%(基于聚氨酯)的 **Lutensol®** AT 25 (C16-18脂肪醇,用25个环氧乙烷单元乙氧基化)
- [0091] 实施例3(对比,无添加剂)
- [0092] 水性分散体,包含
- [0093] 40重量份的聚氨酯,由如下物质形成:
- [0094] 4重量份的二异氰酸根合甲苯(2,4-或2,6-二异氰酸根合甲苯)
- [0095] 4重量份的六亚甲基二异氰酸酯
- [0096] 87重量份的分子量Mn为2400的己二酸/丁二醇聚酯
- [0097] 5重量份的乙二胺单丙酸的钠盐
- [0098] 实施例4(对比)
- [0099] 水性分散体,包含
- [0100] (a) 40重量份的聚氨酯,由如下物质形成:
- [0101] 4重量份的二异氰酸根合甲苯(2,4-或2,6-二异氰酸根合甲苯)
- [0102] 4重量份的六亚甲基二异氰酸酯
- [0103] 87重量份的分子量Mn为2400的己二酸/丁二醇聚酯
- [0104] 5重量份的乙二胺单丙酸的钠盐
- [0105] (b) 1重量%(基于聚氨酯)的 **Pluronic®** PE 6800 (非离子环氧乙烷/环氧丙烷(80:20)嵌段共聚物;Mw1750)
- [0106] 实施例5(对比)
- [0107] 水性分散体,包含
- [0108] (a) 40重量份的聚氨酯,由如下物质形成:
- [0109] 4重量份的二异氰酸根合甲苯(2,4-或2,6-二异氰酸根合甲苯)
- [0110] 4重量份的六亚甲基二异氰酸酯
- [0111] 87重量份的分子量Mn为2400的己二酸/丁二醇聚酯
- [0112] 5重量份的乙二胺单丙酸的钠盐
- [0113] (b) 1重量%(基于聚氨酯)的 **Pluronic®** PE 10500 (非离子环氧乙烷/环氧丙烷(50:60)嵌段共聚物;Mw3250)
- [0114] 测量
- [0115] 剪切稳定性
- [0116] 使用分散盘将用于测试的分散体的样品在10 000rpm下剪切10分钟。测量剪切前后的LT。剪切不稳定性表现为LT(微凝结物的形成)的下降。下降越少,分散体相对于剪切就越稳定。
- [0117] 透光率

[0118] 透光率;用于确定分散体系中的粒径的变量。在此,聚合物分散体被稀释至0.01%的固体含量,相对于纯水,测量的以%计的透光率。

[0119] 泡沫发展试验

[0120] 确定剪切稳定性试验期间泡沫量的增加(泡沫体积的增加,以%计)。

[0121] 电解质稳定性试验

[0122] 将待研究的分散体的一滴液滴滴入规定浓度的氯化钙溶液中,并摇动混合物。如果液滴溶解在溶液中,且没有可见的凝结物形成,则该浓度的氯化钙被认为是相容的。氯化钙的最大相容浓度越高,分散体的电解质稳定性就越高。

[0123] 实施例

[0124] PUD:由TDI/HDI/己二酸丁二醇/PUD盐组成的聚酯聚氨酯分散体(Luphen D 200 A)

[0125]

	添加剂 (1 重量%、固体/固体)	剪切稳定性 (% LT 下降)	电解质稳定性 [g/l CaCl ₂]	泡沫发展 [%]
实施例 1	Lutensol® AT 18	2	0.4	100
实施例 2	Lutensol® AT 25	2	0.4	100
实施例 3 (对比)	-	30	0.01	80
实施例 4 (对比)	Pluronic® PE6800	1	0.03	150
实施例 5 (对比)	Pluronic® PE10500	2	0.03	150

[0126] 相对于实施例3,在实施例1和2中添加Lutensol®添加剂不会引起粘合性能的任何改变。相关的粘合性能是应用特定的,并且在层压应用的情况下包括剥离强度,其在制造层压制件后立即在室温下或90℃下确定,也可以在制造层压制件后24小时确定。