



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101848954 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 31

(21) 申请号 200880114935. 5

(22) 申请日 2008. 10. 24

(30) 优先权数据

102007052966. 1 2007. 11. 07 DE

102008038899. 8 2008. 08. 13 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 05. 06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/009006 2008. 10. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02009/059697 EN 2009. 05. 14

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 H·克劳斯 W·亨宁 W·阿恩特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

代理人 段晓玲 李连涛

(51) Int. Cl.

C08G 18/28 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4237264 , 1980. 12. 02, 说明书第 2 栏第 10 行到 12 栏第 60 行 .

WO 00/59975 A1, 2000. 10. 12, 说明书第 2 页 25 行到 23 页第 10 行, 实施例 1-3.

US 2003032720 A1, 2003. 02. 13, 权利要求 1-13.

CN 1425726 A, 2003. 06. 25, 权利要求 1-7.

审查员 涂赤枫

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

分散体粘合剂

(57) 摘要

本发明涉及分散体粘合剂 II。本发明涉及基于聚氨酯-聚氨酯脲水性分散体的水性分散体粘合剂, 涉及它们的制备方法和涉及分散体粘合剂在粘合剂复合材料的生产中的用途。

1. 聚氨酯-聚氨酯脲水性分散体,它基于
  - A) 具有 400-5000 道尔顿的平均分子量的一种或多种二官能或更高官能多元醇,
  - B) 任选的具有 62-399 道尔顿的分子量的一种或多种二官能-或更高官能多元醇组分,
  - C) 在异氰酸酯加聚反应的范围内是单官能的并且具有至少 50wt% 的环氧乙烷含量和至少 400 道尔顿的分子量的一种或多种化合物,
  - D) 一种或多种二-或多异氰酸酯组分,和
  - E) 伯和 / 或仲单氨基化合物 E1) 和伯和 / 或仲二氨基化合物 E2) 的混合物 E),其特征在于,组分 E1) 和 / 或 E2) 中的至少一种携带磺酸根和 / 或羧酸根基团,并且所述混合物 E) 的平均氨基官能度是 1.65 到 1.98,并且在 NCO 预聚物中 NCO 基团与混合物 E) 的异氰酸酯反应活性氨基和羟基的总量之间的当量比是 1.04 到 1.9。
2. 根据权利要求 1 的聚氨酯-聚氨酯脲水性分散体,其特征在于组分 D) 是六亚甲基二异氰酸酯和 1-异氰酸根-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基-环己烷的混合物。
3. 根据权利要求 1 的聚氨酯-聚氨酯脲水性分散体,其特征在于组分 E1) 是二乙基胺、乙醇胺或二乙醇胺。
4. 根据权利要求 1 的聚氨酯-聚氨酯脲水性分散体,其特征在于组分 E2) 是 1,2-乙二胺,1,6-六亚甲基二胺,1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氨基甲基-环己烷(异佛尔酮二胺),哌嗪,N-(2-羟乙基)-乙二胺,N,N-双(2-羟乙基)-乙二胺,N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙烷磺酸钠盐或 N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙烷羧酸钠盐。
5. 制备权利要求 1 的聚氨酯-聚氨酯脲水性分散体的方法,其特征在于,在第一步中,组分 A)、B)、C) 和 D) 中的一些或全部,任选在可与水混溶但对异氰酸酯基呈惰性的溶剂存在下,被加入到反应器中并加热至在 50-120°C 范围内的温度,和然后在反应的开始没有添加的成分 A)、B)、C) 或 D) 中的任何一种或多种被计量加入,在第二步中用混合物 E) 的扩链是在 15-60°C 的温度下进行的,并且在扩链之前、过程中或之后转化成水相和除去任选使用的溶剂。
6. 根据权利要求 5 的方法,其特征在于在预聚物的制备中,所使用的各自组分 A) 到 D) 的量应使得获得 1.05 到 2.5 的异氰酸酯值。
7. 根据权利要求 5 的方法,其特征在于该预聚物的异氰酸酯含量是 0.3-3.0%。
8. 根据权利要求 5 的方法,其特征在于不添加外部乳化剂。
9. 粘合剂组合物,它包括权利要求 1 的聚氨酯-聚氨酯脲水性分散体和每分子具有至少两个异氰酸酯基团的多异氰酸酯化合物。
10. 根据权利要求 1 的聚氨酯-聚氨酯脲水性分散体在粘合剂复合材料的生产中的用途。
11. 根据权利要求 10 的用途,其特征在于粘合剂复合材料包括橡胶和 / 或塑料材料作为基材。
12. 根据权利要求 10 的用途,其特征在于粘合剂复合材料包括鞋底和鞋统。
13. 根据权利要求 10 的用途,其特征在于粘合剂复合材料包括膜和木材。
14. 含有用根据权利要求 1 的聚氨酯-聚脲水性分散体黏性粘结的基材的粘合剂复合材料。

## 分散体粘合剂

[0001] 本发明涉及基于聚氨酯-聚氨酯脲水性分散体的水性分散体粘合剂,涉及它们的制备方法和涉及分散体粘合剂在粘合剂复合材料的生产中的用途。

[0002] 聚氨酯-聚氨酯脲水性分散体的制备是已知的。当此类分散体用作基材的粘结用的粘合剂时,常常使用热活化方法。在这一方法中,分散体被施涂于基材上和,当水已经完全地蒸发时,粘合剂层通过加热被活化,例如用红外线辐射器,然后调节到粘性状态。粘合剂膜变成粘性的温度被称为活化温度。一般尽可能低的活化温度一般是所希望的,因为在高的活化温度下需要就能量而言的不利地过高费用并且手工粘接变得困难而不可能。

[0003] 适合于热活化方法的应用的基于聚氨酯-聚氨酯脲水性分散体的粘合剂已描述在US-A 4 870 129中。根据该说明书,通过使用二异氰酸酯的特定混合物有可能由丙酮方法获得聚氨酯-聚氨酯脲水性分散体,并且从其可获得的膜能够容易地在40℃至80℃下活化。

[0004] 同样地,EP-A 0 304 718描述了聚氨酯-聚氨酯脲水性分散体的制备,它允许生产容易活化的膜。这是通过特定的氨基化合物作为扩链剂来实现的。氨基化合物是伯和/或仲单氨基化合物,任选与具有1-1.9的平均氨基官能度的伯和/或仲二氨基化合物掺混。在NCO预聚物中的NCO基团与对异氰酸酯呈活性的氢原子的总量的当量比是0.5 : 1到0.98 : 1。二氨基和单氨基化合物的混合物是优选使用的。

[0005] DE-A 2551094描述了可分散在水中和具有聚环氧烷-聚醚侧链和离子基团(磺酸根、羧酸根或铵基)的聚氨酯,其尤其还可用作粘合剂。

[0006] 描述在现有技术中的这些分散体粘合剂的基本缺点是它们的不足够的初始耐热性。另外,对于单组分粘合剂粘结的情况它们显示出不够的最终耐热性,在本发明的范围内的单组分是指在施涂之前附加多异氰酸酯化合物不作为交联剂组分添加。

[0007] 制备尤其根据热活化方法适合作为粘合剂的聚氨酯-聚氨酯脲水性分散体的其它方法已公开在DE-A 101 52 405中。在这一专利说明书中,聚氨酯-聚氨酯脲水性分散体能够通过使用包含芳族金属磺酸盐基团的特定聚酯多元醇而获得。通过除去水从其生产的膜能够甚至在50-60℃下被活化。然而,包含芳族金属磺酸盐基团的这些聚酯能够仅仅困难地获得或是非常昂贵的,这归因于必定用作原料的含金属磺酸盐或磺酸基团的二羧酸。

[0008] DE-A 10 2004 023 768公开了制备适合用作具有良好初始耐热性的聚氨酯-聚氨酯脲分散体的再一种方法。然而,高达7.5wt%的含量的外部乳化剂不利地影响这些粘合剂的可能用途,因为它们引起产物的高亲水性和对水的敏感性。另外,粘合力和粘结力能够不利地受到不是化学方式链接的乳化剂的迁移作用所影响。

[0009] 因此,本发明的目的是提供以无需使用乳化剂所制备的聚氨酯-聚氨酯脲分散体为基础的分散体粘合剂,通过蒸发水或按另一种方式除去水(例如,水被本身吸收性的基材吸收或被吸收性助剂吸收)能够从该粘合剂获得膜,该膜具有与现有技术相比改进的初始耐热性和改进的、高的最终耐热性。

[0010] 令人吃惊地,已经发现,下面描述的、无需使用乳化剂制备的水性聚氨酯-聚脲分

散体适合作为粘合剂原料,并且通过蒸发水或以另一种方式除去水从该粘合剂原料获得的热活化性膜具有与现有技术相比改进的初始耐热性和改进的、高的耐热性。根据本发明的分散体本身是稳定的并且不需要任何外部乳化剂。

[0011] 本发明因此提供聚氨酯-聚氨酯脲水性分散体,它基于

[0012] A) 具有 400-5000 道尔顿的平均分子量的一种或多种二官能或更高官能多元醇,

[0013] B) 任选的具有 62-399 道尔顿的分子量的一种或多种二官能-或更高官能多元醇组分,

[0014] C) 在异氰酸酯加聚反应的范围内是单官能的并且具有至少 50wt% 的环氧乙烷含量和至少 400 道尔顿的分子量的一种或多种化合物,

[0015] D) 一种或多种二-或多异氰酸酯组分,和

[0016] E) 伯和 / 或仲单氨基化合物 E1) 和伯和 / 或仲二氨基化合物 E2) 的混合物 E),

[0017] 其特征在于

[0018] 组分 E1) 和 / 或 E2) 中的至少一种携带磺酸根和 / 或羧酸根基团,并且混合物 E) 的平均氨基官能度是 1.65 到 1.98,并且在 NCO 预聚物中 NCO 基团与混合物 E) 的异氰酸酯反应活性氨基和羟基的总量之间的当量比是 1.04 到 1.9。

[0019] 合适的二-或更高官能度多元醇 A) 是具有至少两个对异氰酸酯有反应活性的氢原子和具有 400-5000 道尔顿的平均分子量的化合物。合适构造单元的例子是聚醚,聚酯,聚碳酸酯,聚内酯或聚酰胺。优选的多元醇 A) 具有 2-4 个、特别优选 2-3 个羟基。这一类型的不同化合物的混合物也是合适的。

[0020] 作为聚酯多元醇可以考虑尤其线性聚酯二醇或轻度支化的聚酯多元醇,它们能够按已知的方式由以下制备:脂肪族、脂环族或芳族二-或多羧酸类,该酸例如琥珀酸,甲基琥珀酸,戊二酸,己二酸,庚二酸,辛二酸,壬二酸,癸二酸,壬二羧酸,癸烷二羧酸,对苯二甲酸,间苯二甲酸,邻苯二甲酸,四氢邻苯二甲酸,六氢邻苯二甲酸,环己烷二羧酸,马来酸,富马酸,丙二酸或偏苯三酸,以及酸酐,例如邻苯二甲酸酐,偏苯三酸酐或琥珀酸酐或它们的混合物,与多元醇,例如乙二醇,二-、三-、四-乙二醇,1,2-丙二醇,二-、三-、四-丙二醇,1,3-丙二醇,1,4-丁二醇,1,3-丁二醇,2,3-丁二醇,1,5-戊二醇,1,6-己二醇,2,2-二甲基-1,3-丙二醇,1,4-二羟基环己烷,1,4-二羟基甲基环己烷,1,8-辛二醇,1,10-癸二醇,1,12-十二烷二醇或它们的混合物,任选地伴随使用更高官能的多元醇如三羟基甲基丙烷、甘油或季戊四醇。用于制备聚酯多元醇的合适多元醇当然也可以是脂环族和 / 或芳族二-和多-羟基化合物。代替游离多羧酸,也有可能为了制备聚酯而使用相应多羧酸酐或低级醇的相应多羧酸酯或它们的混合物。

[0021] 该聚酯多元醇也能够,当然,是内酯类的均聚物或混合聚合物,它们优选通过将内酯或内酯混合物如丁内酯、 $\epsilon$ -己内酯和 / 或甲基- $\epsilon$ -己内酯加成到合适的二-和 / 或更高官能的起始剂分子(例如以上提及作为聚酯多元醇的扩链组分的低分子量多元醇)上而获得。 $\epsilon$ -己内酯的相应聚合物是优选的。

[0022] 特别优选的是含有己二酸和 1,4-丁二醇和 / 或 1,6-己二醇和 / 或 2,2-二甲基-1,3-丙二醇作为构造单元的基本上线性聚酯多元醇。

[0023] 含有羟基的聚碳酸酯也被认为是多羟基组分,例如能够通过二醇如 1,4-丁二醇和 / 或 1,6-己二醇与碳酸二芳基酯例如碳酸二苯基酯、碳酸二烷基酯例如碳酸二甲基酯、

或光气进行反应所制备的那些。根据本发明 的分散体粘合剂的水解稳定性能够通过含有羟基的聚碳酸酯的至少部分使用来改进。

[0024] 优选的是通过 1,6- 己二醇与碳酸二甲基酯反应所制备的聚碳酸酯。

[0025] 适合作为聚醚多醇的是,例如,氧化苯乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃、环氧丁烷、表氯醇的加聚产物以及它们的混合加成和接枝产物,还有通过多元醇或它们的混合物的缩合获得的聚醚多醇和通过多元醇、胺和氨基醇的烷氧化化获得的聚醚多醇。适合作为扩链组分 A) 的聚醚多醇是环氧丙烷的和环氧乙烷的均聚物、混合聚合物和接枝聚合物,这些聚合物可通过所述环氧化物加成到低分子量二醇或三醇(以上提及为聚酯多元醇的构造单元)上或加成到更高官能的低分子量多元醇(例如季戊四醇或糖)上、或加成到水上来获得。

[0026] 特别优选的二-或更高官能的多元醇 A) 是聚酯多元醇、聚内酯或聚碳酸酯,上述类型的聚酯多元醇是最特别优选的。

[0027] 适合作为扩链组分 B) 的是具有 62-399 道尔顿的分子量的二-或更高官能的多元醇组分,例如聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚内酯或聚酰胺,前提条件是它们具有 62-399 道尔顿的分子量。

[0028] 其它合适的组分是在 A) 下提及用于聚酯多元醇的制备中的多羟基、尤其二羟基的醇,以及低分子量聚酯二醇,例如己二酸双-(羟乙基)酯,或从芳族二醇起始的、环氧乙烷或环氧丙烷的短链均加成产物或混合加成产物(homo-and mixed addition product)。能够用作环氧乙烷或环氧丙烷的短链均聚物和混合聚合物的起始剂的芳族二醇的例子是,例如 1,4-,1,3-,1,2- 二羟基苯或 2,2- 双-(4-羟苯基)-丙烷(双酚 A)。

[0029] 在异氰酸酯加聚反应的范围内是单官能的并且具有至少 50wt% 的环氧乙烷含量和至少 400 道尔顿的分子量的化合物适合作为组分 C)。化合物 C) 是用于引入链的亲水性组分,包括式(I)的末端的、亲水性环氧乙烷单元

[0030] 
$$\text{H-Y}'-\text{X-Y-R} \quad (\text{I})$$

[0031] 式中

[0032] R 表示具有 1-12 个碳原子的一价烃基,优选具有 1-4 个碳原子的未取代的烷基,

[0033] X 表示具有 5-90、优选 20-70 个链节(chain member)的聚环氧烷链,该链节由至少 51%、优选至少 65% 的环氧乙烷单元组成,并且其除 环氧乙烷单元之外还可以由环氧丙烷、环氧丁烷或氧化苯乙烯单元组成,在后面提及的单元中环氧丙烷单元是优选的,和

[0034] Y/Y' 表示氧或 -NR'-,其中 R' 就其定义而言对应于 R 或氢。

[0035] 单官能的亲水性组分的制备是按 DE-A 23 14 512 或 E-A 23 14 513 或按 US-A 3,905,929 或 US-A 3,920,598 所描述的方法使用环氧乙烷和任选地其它环氧烷例如环氧丙烷通过单官能的引子(starter)的烷氧化化类似地进行,所述引子例如,甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇或 N- 甲基-丁基胺。

[0036] 优选的组分 C) 是环氧乙烷与环氧丙烷的混合聚合物,其中环氧乙烷按重量的量大于 50%,特别优选 65%-89%。在优选的实施方式中,具有至少 400 道尔顿、优选 1000-4500 道尔顿、特别优选 1500-3500 道尔顿和最优选 2000-2500 道尔顿的化合物用作组分 C)。

[0037] 合适作为组分 D) 的是每分子含有至少两个游离异氰酸酯基的任何有机化合物。

优选的是二异氰酸酯  $Y(NCO)_2$  的使用, 其中 Y 表示具有 4-12 个碳原子的二价脂族烃基, 具有 6-15 个碳原子的二价脂环族烃基, 具有 6-15 个碳原子的二价芳族烃基或具有 7-15 个碳原子的二价芳脂族烃基。优选使用的此类二异氰酸酯的例子是四亚甲基二异氰酸酯, 甲基五亚甲基二异氰酸酯, 六亚甲基二异氰酸酯, 十二亚甲基二异氰酸酯, 1,4-二异氰酸根-环己烷, 1-异氰酸根-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基-环己烷, 4,4'-二异氰酸根-二环己基-甲烷, 4,4'-二异氰酸根-2,2-二环己基丙烷, 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, 4,4'-二异氰酸根-二苯基甲烷, 2,2'-和 2,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷, 四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯, 对-亚二甲苯基二异氰酸酯, 对-异亚丙基二异氰酸酯, 以及由这些化合物组成的混合物。

[0038] 当然还有可能使用, 按比例, 在聚氨酯化学领域中本身已知的更高官能的多异氰酸酯或本身已知的改性多异氰酸酯, 例如含有碳化二亚胺基团、脲基甲酸酯基团、异氰脲酸酯基团、尿烷基团和 / 或缩二脲基团的多异氰酸酯。

[0039] 优选的二异氰酸酯 D) 是脂肪族和芳脂族二异氰酸酯, 如六亚甲基二异氰酸酯, 1,4-二异氰酸根-环己烷, 1-异氰酸根-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基-环己烷, 4,4'-二异氰酸根-二环己基-甲烷或 4,4'-二异氰酸根-2,2-二环己基丙烷, 以及由这些化合物组成的混合物。

[0040] 特别优选的组分 D) 是六亚甲基二异氰酸酯和 1-异氰酸根-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基-环己烷的混合物。

[0041] 本发明的分散体所基于的聚合物含有用于亲水化的离子或潜在离子基团, 这些基团能够是阳离子或阴离子性质的。磺酸根和羧酸根基团是优选的。另外地, 能够通过成盐转化成上述离子基团 (潜在离子基团) 的基团也能够使用。亲水基团经通过组分 E1) 和 / 或 E2) 被引入聚合物中。

[0042] 适合作为扩链组分 E) 的是伯和 / 或仲单氨基化合物 E1) 和伯和 / 或仲二氨基化合物 E2) 的混合物,

[0043] 其中组分 E1) 和 / 或 E2) 中的至少一种携带磺酸基和 / 或羧基。

[0044] E1) 的例子是脂肪族和 / 或脂环族伯和 / 或仲一元胺, 如乙基胺, 二乙基胺, 异构的丙基-和丁基-胺, 更高级的线性脂肪族一元胺和脂环族一元胺如环己基胺。E1) 的其它例子是氨基醇, 即在分子中含有氨基和羟基的化合物, 例如乙醇胺, N-甲基乙醇胺, 二乙醇胺和 2-丙醇胺。化合物 E1) 的其它例子是另外携带磺酸基和 / 或羧基的单氨基化合物, 例如牛磺酸、甘氨酸或丙氨酸。当然也有可能使用多种单氨基化合物 E1) 的混合物。

[0045] 优选的扩链组分 E1) 是二乙基胺, 乙醇胺或二乙醇胺。特别优选的扩链组分 E1) 是乙醇胺或二乙醇胺。

[0046] E2) 的例子是 1,2-乙二胺, 1,6-六亚甲基二胺, 1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氨基甲基-环己烷 (异佛尔酮二胺), 哌嗪, 1,4-二氨基环己烷或双-(4-氨基环己基)-甲烷。也合适的是己二酸二酰肼, 肼或水合肼。多胺如二亚乙基三胺也能够代替二氨基化合物用作扩链组分 E2)。

[0047] E2) 的其它例子是氨基醇, 即在分子中含有氨基和羟基的化合物, 例如 1,3-二氨基-2-丙醇, N-(2-羟乙基)-乙二胺或 N,N-双(2-羟乙基)-乙二胺。

[0048] 也合适的化合物 E2) 是另外携带磺酸根和 / 或羧酸根基团的二氨基化合物, 例

如 N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙烷磺酸、N-(3-氨基丙基)-2-氨基乙烷磺酸、N-(3-氨基丙基)-3-氨基丙烷磺酸、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙烷磺酸或类似羧酸的钠或钾盐。还有可能使用多种二氨基化合物 E2) 的混合物。

[0049] 优选的扩链组分 E2) 是 1,2-乙二胺,1,6-六亚甲基二胺,1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氨基甲基-环己烷(异佛尔酮二胺),哌嗪,N-(2-羟乙基)-乙二胺,N,N-双(2-羟乙基)-乙二胺,N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙烷磺酸的钠盐或 N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙烷羧酸的钠盐。

[0050] 特别优选的扩链组分 E2) 是 N-(2-羟乙基)-乙二胺或 N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙烷磺酸的钠盐。

[0051] 混合物 E) 的平均氨基官能度是 1.65 到 1.98,优选 1.75 到 1.98,特别优选 1.78 到 1.95。

[0052] 在 NCO 预聚物中的 NCO 基团与在混合物 E) 中的对异氰酸酯有反应性的氨基和羟基的总量的当量比是 1.04 到 1.9,优选 1.08 到 1.85,最特别优选 1.11 到 1.8。

[0053] 混合物 E) 优选含有单氨基化合物 E1),具有羟基的二氨基化合物 E2),和具有磺酸根或羧酸根基团的二氨基化合物 E2)。特别优选,混合物 E) 含有单氨基醇 E1),二氨基醇 E2) 和具有磺酸根基团的二氨基化合物 E2)。最特别优选,混合物 E) 含有二乙醇胺,N-(2-羟乙基)-乙二胺和 N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙烷磺酸的钠盐。

[0054] 离子基团的含量是 10-600mmol/每 kg 的固体,优选 20-300mmol/每 kg 的固体、特别优选 30-150mmol/每 kg 的固体。

[0055] 本发明进一步提供根据本发明的聚氨酯-聚氨酯脲水性分散体的制备方法,其特征在于,在第一步中,组分 A)、B)、C) 和 D) 中的一些或全部,任选在可与水混溶但对异氰酸酯基呈惰性的溶剂存在下,被加入到反应器中并加热至在 50-120°C 范围内的温度下,然后在反应的开始没有添加的成分 A)、B)、C) 或 D) 中的任何一种或多种被计量加入,在第二步中用混合物 E) 的扩链是在 15-60°C 的温度下进行的并且在扩链之前、过程中或之后转化成水相和除去任选使用的溶剂。

[0056] 根据本发明的水性聚氨酯-聚脲分散体的制备能够在均相中按一个或多个步骤进行,或对于多步骤反应的情况在分散相中部分地进行。当加聚反应已经部分地或完全地进行时,接着进行分散、乳化或溶解步骤。在此之后,任选地还有在分散相中的进一步加聚或改性。现有技术中已知的全部方法能够用于该制备。丙酮方法是优选使用的。

[0057] 合适的溶剂是,例如丙酮,丁酮,四氢呋喃,二噁烷,乙腈,二丙二醇二甲醚和 1-甲基-2-吡咯烷酮;优选的是丁酮或丙酮,丙酮是特别优选的。溶剂能够不仅在制备的开始添加,而且任选地也可在后来部分地添加。有可能在常压或升高的压力下进行反应。

[0058] 对于预聚物的制备,所使用的各自组分 A) 到 D) 的量应使得获得 1.05 到 2.5,优选 1.1 到 1.5 的异氰酸酯值。预聚物的异氰酸酯含量是 0.3-3.0%,优选 0.7-1.5%,特别优选 0.9-1.5%。

[0059] 使用 50-96 重量份、优选 75-96 重量份的组分 A),0-10 重量份、优选 0-5 重量份的组分 B),0.1-10 重量份、优选 0.5-5 重量份、特别优选 0.8-3.5 重量份的组分 C) 和 3-30 重量份、优选 5-18 重量份的组分 D),前提条件是这些组分的总和是 100。

[0060] 基于对异氰酸酯有反应性的基团的总量,组分 A)、B) 和 C) 与 D) 的反应部分地或

完全地发生,但是优选完全地发生。反应度常常按照反应混合物的 NCO 含量来监测。为此目的,两种光谱测定例如红外或近-红外光谱,折射指数的测定,以及化学分析,如所取样品的滴定,都能够进行。

[0061] 为了促进该异氰酸酯加成反应,有可能使用所属技术领域的专业人员已知的普通催化剂来促进该 NCO-OH 反应。实例是三乙胺,1,4-二氮杂双环-[2,2,2]-辛烷,二丁基锡氧化物,二辛酸锡或二月桂酸二丁锡,双-(2-乙基己酸)锡或其它有机金属化合物。

[0062] 用混合物 E) 的扩链能够在分散之前、在分散过程中或在分散之后进行。该扩链优选是在分散之前进行。

[0063] 该扩链是在 15-60°C,优选 25-55°C,特别优选 40-50°C 的温度下进行。

[0064] 在本发明的范围内的表述扩链也包括单氨基化合物 E1) 的反应,该化合物 E1) 因为它们单官能度而用作链终止剂和因此没有导致分子量的提高而是降低。这尤其对于氨基醇 E1) 也是如此,因为它们的羟基在所选择的温度范围中与异氰酸酯基不反应,或仅仅非常轻微地反应。

[0065] 组分 E) 能够以用有机溶剂和/或用水稀释的形式被添加到反应混合物中。胺类化合物 E1) 和 E2) 能够按照任何所需顺序接连地添加或借助于混合物的添加来同时添加。

[0066] 为了制备本发明的分散体,该预聚物,任选用强烈的剪切例如强烈搅拌,被引入分散用水中或,反之亦然,该分散用水被添加到预聚物中。然后进行扩链,如果它在均相中还没有发生的话。

[0067] 在分散之后,任选使用的有机溶剂例如丙酮通过蒸馏被除去。

[0068] 优选,在本发明的方法中不使用外部乳化剂。

[0069] 分散体具有 10-70wt%,优选 25-60wt%和特别优选 35-60wt%的固体含量。

[0070] 根据本发明的分散体粘合剂能够它们本身使用或与涂料和粘合剂技术领域已知的粘结剂、助剂和添加剂一起使用,尤其乳化剂或光稳定剂,如 UV 吸收剂或位阻胺(HALS),还有抗氧化剂、填料或助剂,例如抗沉降剂,防沫剂和/或润湿剂,流动剂,反应性稀释剂,增塑剂,催化剂,助溶剂和/或增稠剂和添加剂,例如颜料,色料或消光剂。增粘树脂(增粘剂)也可以添加。

[0071] 这些添加剂能够紧接着在加工之前被添加到本发明的涂料体系中。然而,还有可能在粘结剂的分散之前、过程中或之后添加至少一些的添加剂。

[0072] 本发明还提供粘合剂组合物,该组合物包括本发明的聚氨酯-聚氨酯脲分散体和每分子具有至少两个异氰酸酯基团的多异氰酸酯化合物。交联剂能够在使用(2K 加工)之前添加。在这种情况下,优选的是可在水中乳化的多异氰酸酯化合物。这些例如是描述在 EP-A 0 206 059, DE-A31 12 117 或 DE-A 100 24 624 中的化合物。多异氰酸酯化合物能够以基于水分散体 0.1-20wt%,优选 0.5-10wt%,特别优选 1.5-6wt%的量使用。

[0073] 从根据本发明的聚氨酯-聚氨酯脲水性分散体获得的膜体现特征于在 40-80°C 范围内的低活化温度, $\leq 2\text{mm/min}$ 、优选 $\leq 1.5\text{mm/min}$ 的非常良好的初始耐热性,以及 $\geq 90^\circ\text{C}$ ,优选 $\geq 100^\circ\text{C}$ ,特别优选 $\geq 110^\circ\text{C}$ 的高的最终耐热性。另外,它们对于非常广泛的基材显示出优异的粘合性,例如木材,皮革,纺织品,各种聚氯乙烯等级(刚性,增塑 PVC),橡胶或聚乙烯-乙酸乙烯酯(polyethyl vinyl acetate)。

[0074] 包含本发明的分散体的粘合剂组合物适合于粘结任何所需基材,例如纸,纸板,木

材, 纺织品, 金属, 皮革或矿物材料。根据本发明的粘合剂组合物尤其适合于粘结橡胶材料, 例如天然和合成橡胶, 各种塑料材料如聚氨酯, 聚乙酸乙烯酯, 聚氯乙烯, 尤其增塑聚氯乙烯。它们特别优选用于将由这些材料 ( 优选基于聚氯乙烯、特别优选增塑聚氯乙烯, 或基于聚乙烯 - 乙酸乙烯酯或聚氨酯弹性体泡沫 ) 制成的鞋底粘结于皮革或合成皮革的鞋统 (shoe shaft) 上。根据本发明的粘合剂组合物也特别适合于将基于聚氯乙烯或增塑聚氯乙烯的膜粘结于木材上。

[0075] 根据本发明的粘合剂组合物也适合用作底漆。

[0076] 本申请也提供含有采用本发明的聚氨酯 - 聚氨酯脲分散体所粘结的基材的粘合剂复合材料。

[0077] 根据本发明的粘合剂组合物通过在涉及水分散体粘合剂的加工的粘合剂领域中的已知方法来加工。

## 实施例

[0078] 本发明在下文用实施例详细说明。初始耐热性和最终耐热性能够通过下列方法来测定：

[0079] A) 初始耐热性的测定

[0080] 初始耐热性试验是在单组分形式 ( 没有交联剂 ) 中进行的。

[0081] 试验材料 / 试样

[0082] a) Renolit 膜 (32052096Strukton ;Rhenolit AG, 67547Worms/Germany)

[0083] 尺寸 : 50x300x0.2mm

[0084] b) 山毛榉木 ( 刨平 )

[0085] 尺寸 : 50x140x4.0mm

[0086] 粘结和测量

[0087] 本试验是在不早于制备粘合剂分散体后 14 天下进行的。该粘合剂分散体通过使用 200  $\mu$  m 刮刀被涂覆在木材试样上。粘结面积是 50 $\times$ 110mm。所施涂粘合剂的干燥时间是在室温下至少 3 小时。两个试样然后以一个在另一个之上来放置, 然后用 4 巴的压力在 77 $^{\circ}$ C 下接合 (join) 10 秒。紧接着, 试样在没有砝码负荷的情况下在 80 $^{\circ}$ C 下回火 (temper) 3 分钟, 然后在 80 $^{\circ}$ C 下将 2.5kg 负载垂直于胶接接合处施加 5 分钟 (180 $^{\circ}$  剥离)。测量粘结已层离的量, 以毫米计。初始耐热性是以 mm/ 分钟给出。

[0088] B) 最初耐热性的测定

[0089] 1K 粘合性 : 没有交联剂的粘合剂

[0090] 2K 粘合性 : 有可乳化的异氰酸酯交联剂的粘合剂

[0091] 3 份的 Desmodur  $\text{®}$  DN 与 100 份的粘合剂强烈地均化。

[0092] 推荐的称量份数 : 25g 的粘合剂和 0.75g 的交联剂

[0093] 试验材料 / 试样

[0094] a) 硬质 PVC 覆盖膜 (Benelitfolie, Benecke-Kaliko AG, Hanover/ Germany)

[0095] 尺寸 : 50x210x0.4mm

[0096] b) 山毛榉木 ( 刨平 ), 尺寸 : 50 $\times$ 140 $\times$ 4.0mm

[0097] 粘结和测量

[0098] 粘合剂分散体 (1K) 或粘合剂分散体和异氰酸酯交联剂的混合物 (2K) 通过使用刷子被施涂于山毛榉木试样上。粘结面积是  $50 \times 110 \text{ mm}$ 。在室温下 30 分钟的干燥时间后, 第二粘合剂层被施涂在第一粘合剂层上, 然后在室温下干燥 60 分钟。两个试样然后以一个在另一个之上来放置, 然后用 4 巴的压力在  $90^\circ \text{C}$  下接合 10 秒。

[0099] 在室温下贮存试样三天后, 0.5kg 负荷以相对于粘合接合处的  $180^\circ$  的角度施涂于试样上。起始温度是  $50^\circ \text{C}$ ; 在 60 分钟之后, 以每小时  $10^\circ \text{C}$  的速度将温度提高到最高  $120^\circ \text{C}$ 。在各情况下测量粘合剂粘结完全分离的温度。

[0100] 使用的材料

[0101] 聚酯 I : OH 值为 50 的聚己二酸 1,4- 丁二醇酯二醇

[0102] 聚酯 II : OH 值为 66 的由 1,6- 己二醇、新戊二醇和己二酸形成的聚酯二醇

[0103] 聚醚 I : 单官能的、正丁醇起始的、具有 84% 的环氧乙烷含量的、OH 值为 25 的环氧乙烷 - 环氧丙烷混合聚合物

[0104] Desmodur<sup>®</sup> H : 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen/Germany)

[0105] Desmodur<sup>®</sup> I : 异氟尔酮二异氰酸酯 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen/Germany)

[0106] Desmodur<sup>®</sup> DN : 以六亚甲基二异氰酸酯为基础的亲水性脂肪族多异氰酸酯 (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen/Germany)

[0107] 实施例 1 (根据本发明) :

[0108] 450g 的聚酯 I、42.51g 的聚酯 II 和 5.58g 的聚醚 I 的混合物在  $110^\circ \text{C}$  和 15 毫巴下脱水 1 小时。在  $60^\circ \text{C}$  下, 添加 2.25g 的 1,4- 丁二醇、37.82g 的 Desmodur<sup>®</sup> H 和然后 24.99g 的 Desmodur<sup>®</sup> I。混合物在  $80^\circ \text{C}$  下搅拌, 直至达到 1.13% 的恒定异氰酸酯含量 (它对应于 6.39g 的 NCO 或 0.15mol 的 NCO) 为止。反应混合物溶于 778g 的丙酮中和然后冷却到  $50^\circ \text{C}$ 。5.57g 的 N-(2- 氨基乙基)-2- 氨基乙烷磺酸钠盐 (0.029mol), 0.89g 的二乙醇胺 (0.009mol) 和 1.14g 的 N-(2- 羟乙基)- 乙二胺 (0.011mol) 在 55g 的水中的溶液在强烈搅拌下被添加到均匀溶液中。在 30 分钟后, 通过添加 530g 的水进行分散。在由蒸馏分离出丙酮之后, 获得了具有 40.1wt% 的固体含量和 175nm 的分散相平均粒度 (由激光相干法测定) 的无溶剂的水性聚氨酯 - 聚脲分散体。

[0109] 平均氨基官能度 : 1.82

[0110]  $\text{NCO 基团} / (\text{氨基} + \text{羟基}) = 0.15 / (0.089 + 0.029) = 1.27$

[0111] 实施例 2 (根据本发明) :

[0112] 585g 的聚酯 I、55.26g 的聚酯 II 和 21.75g 的聚醚 I 的混合物在  $110^\circ \text{C}$  和 15 毫巴下脱水 1 小时。在  $60^\circ \text{C}$  下, 添加 2.93g 的 1,4- 丁二醇, 49.16g 的 Desmodur<sup>®</sup> H 和然后 32.49g 的 Desmodur<sup>®</sup> I。混合物在  $80^\circ \text{C}$  下搅拌, 直至达到 1.16% 的恒定异氰酸酯含量 (它对应于 8.66g 的 NCO 或 0.206mol 的 NCO) 为止。反应混合物溶于 1031g 的丙酮中和然后冷却到  $50^\circ \text{C}$ 。7.24g 的 N-(2- 氨基乙基)-2- 氨基乙烷磺酸钠盐 (0.029mol), 0.48g 的二乙醇胺 (0.005mol) 和 1.48g 的 N-(2- 羟乙基)- 乙二胺 (0.014mol) 在 67g 的水中的溶液在强烈搅拌下被添加到均匀溶液中。在 30 分钟后, 通过添加 1087g 的水进行分散。在由蒸馏分离出丙酮之后, 获得了具有 40.3wt% 的固体含量和 141nm 的分散相平均粒度 (由激光相干

法测定) 的无溶剂的水性聚氨酯-聚脲分散体。

[0113] 平均氨基官能度 :1.90

[0114]  $\text{NCO 基团} / (\text{氨基} + \text{羟基}) = 0.206 / (0.091 + 0.024) = 1.79$

[0115] 实施例 3 (根据本发明) :

[0116] 450g 的聚酯 I 和 15g 的聚醚 I 的混合物在 110℃ 和 15 毫巴下脱水 1 小时。在 60℃ 下, 添加 30.24g 的 Desmodur ® H 和然后 19.98g 的 Desmodur ® I。混合物在 80℃ 下搅拌, 直至达到 0.98% 的恒定异氰酸酯含量 (它对应于 5.05g 的 NCO 或 0.120mol 的 NCO) 为止。反应混合物溶于 773g 的丙酮中和然后冷却到 50℃。5.85g 的 N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙烷磺酸钠盐 (0.031mol), 0.42g 的二乙醇胺 (0.004mol) 和 1.11g 的 N-(2-羟乙基)-乙二胺 (0.011mol) 在 73g 的水中的溶液在强烈搅拌下被添加到均匀溶液中。在 30 分钟后, 通过添加 730g 的水进行分散。在由蒸馏分离出丙酮之后, 获得了具有 40.1wt% 的固体含量和 151nm 的分散相平均粒度 (由激光相干法测定) 的无溶剂的水性聚氨酯-聚脲分散体。

[0117] 平均氨基官能度 :1.91

[0118]  $\text{NCO 基团} / (\text{氨基} + \text{羟基}) = 0.120 / (0.088 + 0.019) = 1.12$

[0119] 实施例 4 (比较) :

[0120] 450g 的聚酯 I、42.5g 的聚酯 II 和 9.00g 的聚醚 I 的混合物在 110℃ 和 15 毫巴下脱水 1 小时。在 60℃ 下, 添加 2.25g 的 1,4-丁二醇、37.81g 的 Desmodur ® H 和然后 24.98g 的 Desmodur ® I。混合物在 80℃ 下搅拌, 直至达到 1.02% 的恒定异氰酸酯含量 (它对应于 5.78g 的 NCO 或 0.138mol 的 NCO) 为止。反应混合物溶于 782g 的丙酮中和然后冷却到 50℃。6.25g 的 N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙烷磺酸钠盐 (0.033mol), 1.24g 的乙醇胺 (0.012mol) 和 1.23g 的 N-(2-羟乙基)-乙二胺 (0.012mol) 在 85g 的水中的溶液在强烈搅拌下被添加到均匀溶液中。在 30 分钟后, 通过添加 504g 的水进行分散。在由蒸馏分离出丙酮之后, 获得了具有 49.9wt% 的固体含量和 196nm 的分散相平均粒度 (由激光相干法测定) 的无溶剂的水性聚氨酯-聚脲分散体。

[0121] 平均氨基官能度 :1.79

[0122]  $\text{NCO 基团} / (\text{氨基} + \text{羟基}) = 0.138 / (0.102 + 0.036) = 1.00$

[0123] 表 1 初始高温稳定性和耐热性的测量

[0124]

|            | 初始高温稳定性 [mm/min] | 耐热性 1K [°C] | 耐热性 2K [°C] |
|------------|------------------|-------------|-------------|
| 本发明的实施例 1  | 1.2              | 110         | 120         |
| 本发明的实施例 2  | 0.6              | 110         | 120         |
| 本发明的实施例 3  | 0.4              | > 120       | > 120       |
| 实施例 4 (对比) | 9.8              | 90          | > 120       |

[0125] 由根据本发明的聚氨酯-聚脲水性分散体得到的实施例 1-3 的膜, 与对比例相比, 是突出的, 显示了从 0.4-1.2mm/min 的非常好的初始高温稳定性和  $\geq 110^\circ\text{C}$  的高耐热性。