

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01823504.2

[51] Int. Cl.

C08J 3/07 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

C08G 18/06 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01)

C08G 18/24 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 9 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1276005C

[51] Int. Cl. (续)

C08G 18/28 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

[22] 申请日 2001.7.27 [21] 申请号 01823504.2

[86] 国际申请 PCT/ES2001/000306 2001.7.27

[87] 国际公布 WO2003/011949 西 2003.2.13

[85] 进入国家阶段日期 2004.1.29

[71] 专利权人 梅尔金萨化学市场有限公司

地址 西班牙蒙特梅洛

[72] 发明人 何塞·阿尤索·皮克拉斯

达尼埃尔·萨尔瓦特利亚·拉德雷萨

何塞·塞塞·索拉诺

华金·胡利娅·巴尔热斯

审查员 裴少平

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 王维玉 丁业平

权利要求书 6 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

离聚物热塑性聚氨酯

[57] 摘要

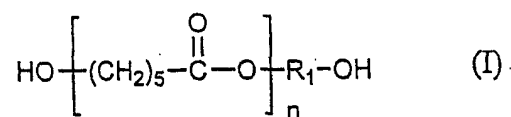
本发明描述了一种新的离聚物热塑性聚氨酯 (TPU)，通过芳香族或脂肪族二异氰酸酯、双官能团多羟基化合物、链增长二醇和阴离子型离聚物增长二醇在高温和减少时间下反应得到。得到的离聚物 TPU 被处理、贮存和输送，可容易地得到 TPU 离聚物含水分散体，用于许多应用中，例如工业粘合剂和弹性和坚固基质的涂料。

1. 一种离聚物热塑性聚氨酯，特征在于它在没有溶剂的情况下，
通过以相对反应前单体总和总重量标明重量比的如下单体，在
180°C~300°C 下连续反应 30 秒~5 分钟得到：

(i) 4%~50%的脂肪族或芳香族二异氰酸酯，或脂肪族或芳香族
二异氰酸酯的混合物；

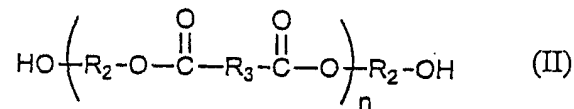
(ii) 35%~95%选自如下的双官能团多羟基化合物，或双官能团
多羟基化合物的混合物：

(a) 平均分子量为 500~15,000 通式 (I) 的聚己酸内酯



其中 n 是取决于分子量的整数， R_1 是直链或支链的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$
链烯基，最后被羧基和/或磺酸基和/或最后被氧原子和/或苯或萘
环所取代，

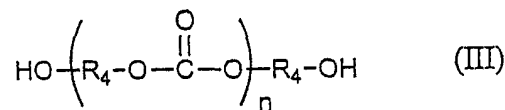
(b) 平均分子量为 500~15,000 通式 (II) 的聚酯二醇



其中 n 是取决于分子量的整数， R_2 和 R_3 非必要地代表直链
或支链的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ 链烯基，最后被羧基和/或磺酸基和/或最后被氧
原子和/或苯或萘环所取代，

(c) 选自平均分子量为 400~15,000 的聚丙二醇、平均分子
量为 500~15,000 的聚丁二醇和平均分子量为 500~5,000 的聚乙二
醇的聚醚二醇，

(d) 平均分子量为 500~15,000 通式 (III) 的聚碳酸酯二醇，



其中, n 是取决于分子量的整数, R_4 是直链或支链的 $C_2 \sim C_{10}$ 链烯基, 最后被羧基和/或磺酸基和/或最后被氧原子和/或苯或萘环所取代,

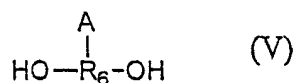
5 (e) 通过 a)、b)、c) 或 d) 的双官能团多羟基化合物的至少二种的反应得到的共聚物;

(iii) 0.2%~16%的通式 (IV) 的链增长二醇,



其中 R_5 是直链或支链的 $C_2 \sim C_{10}$ 链烯基, 最后被氧原子和/或苯或萘环所取代; 和

10 (iv) 0.2%~3%的通式 (V) 的阴离子型离聚物链增长二醇,



15 其中, R_6 是直链或支链的 $C_2 \sim C_{10}$ 链烯基, 最后被苯或萘环所取代, 及 A 是最后被中和的羧基或最后被中和的磺酸基。

2. 如权利要求 1 的离聚物热塑性聚氨酯, 特征在于在连续反应中加入聚合催化剂, 其由金属盐或金属络合物组成。

20 3. 如权利要求 1 或 2 的离聚物热塑性聚氨酯, 特征在于在连续反应中加入 IRGANOX 型抗氧化剂及 TINUVIN 型抗氧化剂。

25 4. 如权利要求 1 或 2 的离聚物热塑性聚氨酯, 特征在于二异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯、4,4'-联苯基甲烷二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、四亚甲基二甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯。

30 5. 如权利要求 1 或 2 的离聚物热塑性聚氨酯, 特征在于相对反应前单体总量的二异氰酸酯重量比为 4%~15%。

6. 如权利要求 1 或 2 的离聚物热塑性聚氨酯, 特征在于在通式 (I) 的聚己酸内酯中, R_1 是直链或支链的 $C_2 \sim C_6$ 链烯基。

5 7. 如权利要求 1 或 2 的离聚物热塑性聚氨酯, 特征在于聚己酸内酯的平均分子量为 3,000~10,000。

8. 如权利要求 1 或 2 的离聚物热塑性聚氨酯, 特征在于在通式 (II) 的聚酯二醇中, R_2 和 R_3 非必要地代表 $C_2 \sim C_{10}$ 链烯基。

10

9. 如权利要求 1 或 2 的离聚物热塑性聚氨酯, 特征在于在通式 (II) 的聚酯二醇中, R_2 和 R_3 为丁烯基。

10. 如权利要求 1 或 2 的离聚物热塑性聚氨酯, 特征在于聚酯二醇的平均分子量为 3,000~10,000。

15

11. 如权利要求 1 或 2 的离聚物热塑性聚氨酯, 特征在于在通式 (III) 的聚碳酸酯二醇中, R_4 为六亚甲基。

12. 如权利要求 1 或 2 的离聚物热塑性聚氨酯, 特征在于聚碳酸酯二醇的平均分子量为 1,500~2,500。

20

13. 如权利要求 1 或 2 的离聚物热塑性聚氨酯, 特征在于通过至少两种双官能团多羟基化合物的反应得到的共聚物是聚己酸内酯与聚醚二醇或与聚碳酸酯二醇的共聚物。

25

14. 如权利要求 1 或 2 的离聚物热塑性聚氨酯, 特征在于相对使用的单体总重量, 双官能团多羟基化合物或多元醇的重量比为 80%~95%。

30

15. 如权利要求 1 或 2 的离聚物热塑性聚氨酯, 特征在于双官能团多羟基化合物是聚己酸内酯单独或与其他双官能团多羟基化合物之一的混合物。

5 16. 如权利要求 1 或 2 的离聚物热塑性聚氨酯, 特征在于链增长二醇选自 1,4-丁二醇、1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,6-己二醇及二丙二醇或其混合物。

10 17. 如权利要求 1 或 2 的离聚物热塑性聚氨酯, 特征在于链增长二醇相对单体总重量的重量比为 0.2%~2.0%。

15 18. 如权利要求 1 或 2 的离聚物热塑性聚氨酯, 特征在于阴离子型离聚物链增长二醇选自 2,2-二羟甲基丙酸、2,2-二羟甲基丁酸、1,4-二羟基-2-丁烷磺酸和 3,4-二羟基-1-丁烷磺酸。

19. 如权利要求 17 的离聚物热塑性聚氨酯, 特征在于离聚物型链增长二醇是 2,2-二羟甲基丙酸。

20 20. 如权利要求 1 或 2 的离聚物热塑性聚氨酯, 特征在于离聚物二醇的重量比相对于单体的总重量为 0.5%~2%。

21. 如权利要求 1 或 2 的离聚物热塑性聚氨酯, 特征在于反应温度保持为 190°C~260°C, 反应时间为 30 秒~3 分钟。

25 22. 如权利要求 1 或 2 的离聚物热塑性聚氨酯, 特征在于其为硬化珠粒形状, 具有透明或不透明的面。

23. 一种制备权利要求 1~22 任一项离聚物热塑性聚氨酯的方法, 特征在于该方法包括如下的步骤:

30 (A) 在没有溶剂但在聚合催化剂存在的情况下, 180°C~300°C

下在连续反应器中混合不同的单体，

(B) 在连续反应器中反应物质的驻留时间保持 30 秒~5 分钟的时间间隔，及

(C) 成型并冷却得到的产品。

5

24. 如权利要求 23 的方法，特征在于反应温度保持在 190°C~260°C，连续反应器中物质的驻留时间为 30 秒~3 分钟。

25. 如权利要求 23 或 24 的方法，特征在于聚合催化剂为金属盐或金属络合物。

10

26. 如权利要求 1 或 2 的方法，特征在于将 IRGANOX 型抗氧化剂，加入到反应混合物中，或为 TINUVIN 型抗氧化剂。

15

27. 如权利要求 1 或 2 的方法，特征在于产品在 180°C~230°C 通过挤出并切割而成形，冷却其以得到由透明或不透明面组成的硬化珠粒。

20

28. 如权利要求 1~22 任一项的离聚物热塑性聚氨酯的用途，用于得到其含水分散体。

29. 如权利要求 28 的用途，特征在于所述含水分散体的固体含量为 30wt%~60wt%，及 pH 为 6~10。

25

30. 一种制备如权利要求 1~22 任一项离聚物热塑性聚氨酯的含水分散体的方法，特征在于其包括如下的步骤：

(A) 将 TPU 溶解于水互溶的有机溶剂中，必要时加热，以进行溶解。

30

(B) 加入足量的水和无机或有机碱以使最后得到分散体的 pH 为 6~10，

(C) 蒸馏有机溶剂并加入更多的水直到得到固体含量为 30wt%~60wt%的分散体。

5 31. 如权利要求 30 的方法, 特征在于水互溶的有机溶剂选自丙酮、吡咯烷酮、四氢呋喃和二甲基甲酰胺。

 32. 如权利要求 30 或 31 的方法, 特征在于步骤(B)的有机碱选自 $C_1\sim C_6$ 链脂肪族胺, 最后被羟基化, 芳香族胺及杂环化合物。

10 33. 如权利要求 30 或 31 的方法, 特征在于步骤(B)中的有机碱选自铵氢氧化物或碱金属和/或碱土金属氢氧化物, 和/或碱性特征的盐。

 34. 如权利要求 30 或 31 的方法, 特征在于加入足够量的碱和/或
15 缓冲剂以使得到的含水分散体的 pH 为 7~9。

 35. 如权利要求 30 或 31 的方法, 特征在于同时除去有机溶剂, 加入更多的水及最后与非离子表面活性剂一起以配齐体积, 高到达到具有希望固体含量的分散体。

20

离聚物热塑性聚氨酯

5 发明领域

本发明涉及新的离聚物热塑性聚氨基甲酸酯，所述的聚氨基甲酸酯可以固体形式得到和处理，其容易转变为具有离子特性的含水分散体。

10 背景技术

在那些热塑性聚氨酯中，那些有一段时间熟知的水可分散离聚物型通常由首字母缩写称为 TPU 的是基于加入具有可离子化基团的单体，不仅阳离子，例如可中和的或季铵化的叔胺基团，而且阴离子，例如游离的羧基或磺酸基，在含水介质中用碱容易被中和。

15

出版于 1969 年的 US 3,479,310 公开了所述的 TPU 型和大量的加入到可离子化部分中的单体，尽管仅包括了具体的加入具有阳离子特性单体的 TPU 例子，但主要为 N-甲基二乙醇胺。

20

所述的专利表明含有离子基团的单体可引入预聚物中，所述的预聚物随后利用中和剂分散于含水介质中，目的是进行其既定的聚合。其也表明能得到聚氨酯物质，一旦聚合完成，加入水互溶的有机溶剂，例如丙酮，将溶解的物质分散于水中，及一旦有机溶剂被除去加入中和剂以得到可立即使用的 TPU 含水分散体。

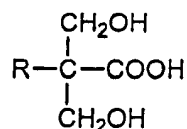
25

离聚物 TPU 分散体具有许多的应用领域，在它们的应用中，提及作为工业粘合剂的应用，例如，鞋类工业中，它们用作弹性基质例如织物和仿皮材料，和坚固基质的涂料，例如工业用漆和清漆。

30

US 3,412,054 公开了水可稀释的聚氨酯，所述的聚氨酯由聚异氰

酸酯与通式表示的羟基化羧酸反应得到，



5

其中 R 为 H、羟甲基或多达 20 个碳原子的烷基，提及的 2,2-二(羟甲基)丙酸作为优选，也熟知称为 2,2-二羟甲基丙酸，或简单地称二羟甲基丙酸或 DMPA。

10

这些单体通过公开于所述专利中的常规的方法加入到聚氨酯中，水和中和剂在方法的最后阶段加入以得到含水的分散体。

US 4,956,438 公开了将含有离子基团的单体加入到预聚物中，在含水介质中进行中和，然后在所述的介质中进行链聚合物的增长。即，公开的方法直接导致得到 TPU 含水分散体。

15

该技术具有不同的变化，是通常在生产 TPU 中使用的那些，例如，也公开于 US 5,155,163 中，公开了如下的步骤：

20

- 1) 通过二异氰酸酯、多元醇溶剂和 DMPA 反应制备预聚物，
- 2) 如果必要，用低分子量二醇使预聚物部分链增长，
- 3) 用碱中和羧基，
- 4) 在水中分散或乳化聚合物，
- 5) 用低分子量的二胺进行既定的链增长，和
- 6) 调节分散体中固体的比例和粘度。

25

因此，公开的技术表明离聚物 TPU 含水分散体在一体化的聚合过程中得到，或作为方法的最后步骤，或在水中进行分散及中和预聚物然后进行既定的预聚物链的增长，后面的方法是最通常使用的技术。

30

这意味着 TPU 分散体的使用者，其通常不与聚合物的制造商一致，必须得到和贮藏制备的含水分散体，其通常含有大量的水，通常大于 50wt%，使其输送和贮藏费用更高，而且使聚合物的稳定性下降。

5 US 4,276,044 公开了用于解决上述缺点的溶液，主要集中于得到 TPU 含水溶液（不是分散体），仅用于特定的水可分散 TPU 的多种应用中一些场合，特别是织物的整理。所述的专利公开了从如下单体制备的聚合物，

（a）分子量为 160~300 的有机二异氰酸酯，

10 （b）三和/或四乙二醇，

（c）任选，分子量为 62~200 的其他二醇，及

（d）分子量小于 500 含有羧酸或磺酸基的二醇，

以 NCO/OH 当量比小于 1，羧酸或磺酸基反应后至少部分转化为羧酸酯或磺酸酯基，特征在于它们含有

15 （e）25~40wt%的聚氨酯基，

（f）0.03~1.5wt%的羟基，

（g）每 100 g 羧酸酯和/或磺酸酯基有 10~80 毫当量，及

（h）10~40wt%包含的三和/或四乙二醇单元，位于两个聚氨酯基或聚氨酯基和氢之间。

20 这些聚合物含有非常高比例的极性羧酸和/或磺酸基，通过加入碱可以被直接溶解于水中用于织物的整理。专利表明其聚合物物体可以容易水溶解的硬化树脂形式得到，其可用于贮藏和提供到最终的用户，因此所述的用户可制备水溶液。

25 很清楚 US 4,276,044 中公开的聚合物没有单独构成溶液造成缺点，尽管仅用于得到能够形成水溶液的 TPU，而不是分散体，在 TPU 应用的众多领域中用于特定的场合。因此，存在寻找另外的也可用于 TPU 应用的不同领域溶液的缺点。

发明的目的

本发明的部分目的是提供一种新的离聚物热塑性聚氨酯 (TPU)，其容易贮存和处理用于随后的制备 TPU 含水分散体中的应用中，所述的分散体具有作为工业粘合剂和涂布弹性和坚固基质材料的用途。

5

形成本发明部分目的也是包括相同发明构思的其如下的方面：

--制备本发明目的的离聚物 TPU 的方法，

--本发明的离聚物 TPU 用于制备含水分散体，

--从本发明的离聚物 TPU 制备含水分散体的方法。

10

发明的描述

本发明的目的物离聚物热塑性聚氨酯 (TPU) 的特征在于，它们可以在没有溶剂的情况下，通过以相对单体总和总重量一定比例的如下单体，在 180°C~300°C 下连续反应 30 秒~5 分钟得到：

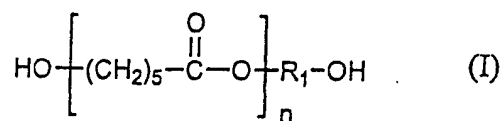
15

(i) 4%~50% 的脂肪族或芳香族二异氰酸酯或脂肪族和芳香族的二异氰酸酯的混合物；

(ii) 35%~95% 的选自如下的双官能团多羟基化合物，或双官能团多羟基化合物的混合物：

(a) 平均分子量为 500~15,000 的通式 (I) 的聚己酸内酯

20

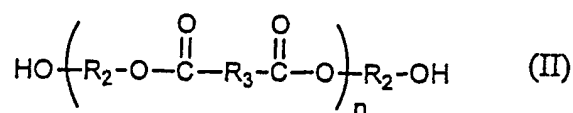


25

其中 n 是取决于分子量的整数，R₁ 是直链或支链的 C₂~C₁₀ 链烯基，最后被羧基和/或磺酸基和/或最后被氧原子和/或苯或萘环所取代，

(b) 平均分子量为 500~15,000 的通式 (II) 的聚酯二醇

30

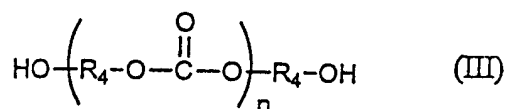


其中 n 是取决于分子量的整数, R_2 和 R_3 不确定地代表直链或支链的 $C_2 \sim C_{10}$ 链烯基, 最后被羧基和/或磺酸基和/或最后被氧原子和/或苯或萘环所取代,

5 (c) 选自平均分子量为 400~15,000 的聚丙二醇、平均分子量为 500~15,000 的聚丁二醇和平均分子量为 500~5,000 的聚乙二醇的聚醚二醇,

(d) 平均分子量为 500~15,000 的通式 (III) 的聚碳酸酯二醇,

10



其中, n 是取决于分子量的整数, R_4 是直链或支链的 $C_2 \sim C_{10}$ 链烯基, 最后被羧基和/或磺酸基和/或最后被氧原子和/或苯或萘环所取代,

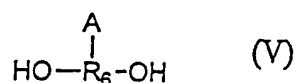
15 (e) 通过双官能团多羟基化合物 a)、b)、c) 或 d) 的至少二种的反应得到的共聚物;

(iii) 0.2%~16% 的通式 (IV) 的链增长二醇,



其中 R_5 是直链或支链的 $C_2 \sim C_{10}$ 链烯基, 最后被氧原子和/或苯或萘环所取代; 和

20 (iv) 0.2%~3% 的通式 (V) 的阴离子型离聚物链增长二醇,



25 其中, R_4 是直链或支链的 $C_2 \sim C_{10}$ 链烯基, 最后被苯或萘环所取代, 及 A 是最后被中和的羧基和/或最后被中和的磺酸基。

显而易见的是, 本领域的普通技术人员熟知的催化剂可用于聚合反应中, 例如金属盐或金属络合物, 优选锡或铋与 $C_6 \sim C_{22}$ 的脂肪族羧酸的盐或络合物, 例如辛酸盐。同样对于本领域的普通技术人员显而

30

易见的是，可以将抗氧化剂加入到反应堆混合物中，例如 IRGANOX 型的那些，优选具有酚醛结构的那些，及 TINUVIN 型的那些，优选立体受阻胺或苯并三唑。

5 有机脂肪族和/或芳香族的二异氰酸酯是聚氨酯化学领域的普通技术人员熟知的，它们可以从市场上得到。熟知的优选用于本发明的目的的例如有甲苯二异氰酸酯（TDI）、4,4'-联苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）、萘二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯（XDI）、四亚甲基二甲苯二异氰酸酯（TMXDI）、异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯（HMDI）和六亚甲基二异氰酸酯（HDI）。
10

优选，在反应之前相对单体总量的二异氰酸酯的重量比为 4%~15%，更优选为 7%~12%。

15 在双官能团多羟基化合物中，聚己酸内酯是熟知的产品，其可通过 ϵ -己酸内酯在通式为 $\text{HO-R}_1\text{-OH}$ 二醇类引发剂存在的情况下进行聚合得到，其中 R_1 为上述的基团。对于本发明的目的，优选的情形为是其中 R_1 是支链 $\text{C}_2\sim\text{C}_6$ 链烯基的那些，最优选丁烯，尽管其他提及的例子也是可能的。
20

优选的聚己酸内酯是平均分子量为 3,000~10,000 的那些。

25 聚酯二醇也是本领域的普通技术人员熟知的，而且描述于大量的专利中，例如在 US 4,092,286 的第 4 栏第 9~18 行，在此引入作为参考，那些优选的聚酯二醇具有通式（II），其中 R_2 和 R_3 不确定地代表 $\text{C}_2\sim\text{C}_{10}$ 的链烯基，最优选丁烯。

优选的聚酯二醇是平均分子量为 3,000~10,000 的那些。

30

同样熟知的聚碳酸酯可以由烷基或二芳基的碳酸酯，或同样是碳酰氯的那些，与通式为 $\text{HO-R}_4\text{-OH}$ 的二醇反应得到，其中 R_4 代表上述的基团。对于本发明的目的，优选的例子是其中 R_4 为六亚甲基的那些，尽管其他提及的例子也是可能的。

5

优选的聚碳酸酯二醇是平均分子量为 1,500~2,500 的那些。

10

在可以通过双官能团多羟基化合物类 a) ~d) 的至少两种反应得到的共聚物中，优选的共聚物是聚己酸内酯与聚醚二醇或与聚碳酸酯二醇反应得到的那些。在这一点，可提及的聚醚-聚己酸内酯嵌段共聚物公开于西班牙的专利申请 ES213499-A1 中。

15

对于本发明的目的，可以使用上述描述的双官能团多羟基化合物类 a) ~e) 中的仅一种，或其混合物，使用至少一种聚己酸内酯是特别优选的。

20

在链增长二醇中，在聚氨酯化学领域熟知的优选用于本发明目的的是选自 1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、1,2-乙二醇、1,6-己二醇及二丙二醇或其混合物的那些。

25

优选，链增长二醇相对单体总重量的重量比为 0.2%~2.0%。

阴离子型的链增长离聚物二醇是水分散体聚氨酯化学领域中熟知的，其充分的描述和化学结构见上述的 US 3,479,310、3,412,054 及 4,276,044，在此引入作为参考。

30

在含有羧基的二醇中，用于本发明目的的优选的那些是 2,2-二羟

甲基丙酸 (DMPA) 和 2,2-二羟甲基丁酸, 而在含有磺酸基的那些中, 优选的那些是 1,4-二羟基-2-丁烷磺酸和 3,4-二羟基-1-丁烷磺酸。特别优选 DMPA。

5 最后, 离聚物型二醇的羧酸和磺酸可用反离子进行中和, 例如具有 $C_1 \sim C_6$ 链的叔脂肪族胺、芳香族胺和杂环化合物例如吗啉和哌啶。

优选的离聚物二醇的重量比相对于反应单体的总重量为 0.5%~2%。

10

在所使用的双官能团多羟基化合物之一含有可离子化的羧基或磺酸基的情况下, 这样调节增长离聚物二醇的比例以便使成品聚合物总的可离子化的阴离子部分不超过这样的水平, 即在含有它们的单一单体是离聚物二醇的情况下所含有的相同的量, 所述的二醇相对于反应

15 单体总重量的重量比为 3%, 优选为不大于 2%。

聚合反应的温度优选保持为 $190^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$, 更优选为 $235^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 。反应时间等于反应器中物质的驻留时间, 优选为 30 秒~3 分钟, 更优选为 1~2 分钟。

20

一旦反应完成, 在熔融态切割或模塑, 这样当其冷却时硬化为希望的形状。优选在允许以珠粒形式切割物质的温度下进行热挤出, 所述的珠粒但冷却时变硬, 根据 TPU 的性质得到透明或不透明的面。

25

本发明目的是那些离聚物的 TPU, 其显著的特征与由反应条件和上述的单体得到的那些一致, 因此, 最后通过另外类型的方法例如非连续的批次方法得到的 TPU, 在所述的 TPU 明显与所述特征一致的情况下也构成本发明的目的。

30

同时, 本发明的目的是提供一种制备上述的离聚物 TPU, 其特征

在于该方法包括如下的步骤：

(A) 在没有溶剂但聚合催化剂存在的情况下，180°C~300°C 下在连续反应器中混合不同的单体，

5 (B) 在连续反应器中反应物质的驻留时间保持 30 秒~5 分钟的时间间隔，及

(C) 成型并冷却得到的产品。

反应温度优选保持在 190°C~260°C，更优选为 235°C~250°C。连续反应器中物质的驻留时间优选为 30 秒~3 分钟，更优选为 1~2 分钟。

10

聚合催化剂优选为锡或铋与 C₆~C₂₂ 脂肪族羧酸的盐，例如辛酸锡。

15

也优选将抗氧化剂加入到反应混合物中，例如为 IRGANOX 型的那些，优选具有酚醛结构的那些，及为 TINUVIN 型的那些，优选立体受阻胺或苯并三唑。

反应在具有反应器形状的双螺旋挤出机中进行，调节其旋转速度以使前行的反应物质具有上述的驻留时间。

20

根据平均分子量，产品在 180°C~230°C 被挤出并切割，以在冷却后得到由透明或不透明面组成的硬化的珠粒。

25

这样得到的本发明目的的离聚物 TPU 可被处理、贮存例如以袋、桶或盒子，并进行输送而没有问题，由于它们具有非常适合于此的结构、硬度和稳定性。

30

可以从所述的离聚物 TPU 容易地得到含水分散体，其中游离的羧酸和/或磺酸部分至少被碱部分中和，可应用于不同的工业领域，例如粘合剂和弹性和坚固表面的涂料。

所述的分散体具有湿润带蓝色的半透明的液体面，固体含量为30wt%~60wt%，优选为35wt%~55wt%，及pH为6~10，优选为7~9。

5 制备本发明目的离聚物 TPU 分散体的方法特征在于其包括如下的步骤

 (A) 将 TPU 溶解于水互溶的有机溶剂中， 加热，如果需要，以进行溶解。

 (B) 加入足量水和无机或有机碱以使最后得到的分散体的 pH
10 为 6~10，

 (C) 蒸馏有机溶剂并加入更多的水直到得到固体含量为30wt%~60wt%的分散体。

 水互溶有机溶剂可以是保持所述的条件下能够溶解离聚物 TPU
15 的任意的有机溶剂。尽管对于本领域的普通技术人员这样的说明已经足够，但在其中提及丙酮、四氢呋喃、吡咯烷酮和二甲基甲酰胺，丙酮优选用于本领域的目的。

 在每一种情况中使用的有机溶剂量取决于如下的因素，例如聚合
20 物单体的组成及其分子量，但在任何情况下，其必须足够以得到实际上完成的溶解，甚至用加热。

 步骤 (B) 的碱优选加入溶解在水中的是无机或有机型碱。在那些有机碱中，那些可以提及的尤其是但没有更详细的有 C₁~C₆ 链脂肪
25 族胺例如三乙胺，最后被氢氧化，芳香胺及杂环化合物例如吗啉和哌啶。在这些无机碱中，铵氢氧化物或碱金属和/或碱土金属氢氧化物，例如可提及氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化铵，也包括碱性盐，在可提及的那些中有碱金属的碳酸盐和重碳酸盐，例如碳酸钠或钾。

30 加入的碱量取决于在含水分散体中要获得的 pH，优选的碱量提

供的最终产品的 pH 为 7~9。如果希望，可加入缓冲体系以有助于在希望的区域设定 pH。

一旦中和反应完成，通过蒸馏除去有机溶剂，所述的溶剂通过选择具有相对低沸点的溶剂例如丙酮而加入。

一旦溶剂被除去，更多的水及最后与非离子表面活性剂一起加入以配齐体积高到达到具有希望固体含量的分散体，优选为 35wt%~55wt%。

10

解释以下的实施例以给本领域的普通技术人员提供足够清楚和完整的解释，但它们不应认为限制如在说明书的上述部分中解释的本发明实质的方面。

15

实施例

实施例 1~5 得到离聚物 TPU

a) 一般的合成方法

在具有反应器形状的双螺旋挤出机中混合不同的单体，同时在 235°C~250°C 加热，在使用芳香族二异氰酸酯的情况下相对总重量，辛酸锡为 20~200 ppm，在使用脂肪族二异氰酸酯的情况下相同的催化剂为 300~500 ppm。如果希望，可加入少量的 IRGANOX 型抗氧化剂，优选具有酚醛结构，或为 TINUVIN 型，优选立体受阻的胺或苯并三唑。

25

通过一定的旋转速度将物质通过反应器，保持上述说明的温度，以使反应器中反应物质的驻留时间为 1~2 分钟。

在挤出机的出口，产品切割为珠粒形状，冷却并干燥，因此可以进行其包装和贮存。

30

b) 得到离聚物 TPU

根据上述解释的一般合成方法，制备实施例 1~5 的 TPU，其由表 1 中详细的单体得到。

5 表 1-实施例 1~5

单体	实施例 1 (kg)	实施例 2 (kg)	实施例 3 (kg)	实施例 4 (kg)	实施例 5 (kg)
4,4'-联苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)	454	450	530	350	---
异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)	---	---	---	---	407
平均分子量为 3800 的聚己酸内 酯 (通式 I, R ₁ =丁烯)	3800	---	---	---	3800
平均分子量为 5000 的聚己酸内 酯 (通式 I, R ₁ =丁烯)	---	5000	5000	3070	---
平均分子量为 600 的聚乙二醇	---	---	175	---	---
平均分子量为 2000 的聚碳酸酯 (通式 III, R ₄ =己烯)	---	---	---	500	---
1,4-丁二醇	36.4	18.9	23.1	10.8	36.4
2,2-二羟甲基丙酸 (DMPA)	58.5	85	78.2	64.4	58.5
TINUVIN 抗氧化剂	4	5	5	3	3.8

实施例 6~10 得到含水分散体

a) 一般的合成方法

10 将丙酮引入提供有加热、回流冷凝器和蒸馏体系的适当的反应器中，之后在搅拌下，引入在实施例 1~5 中得到的 TPU 珠粒。加热到丙酮的回流温度继续搅拌直到得到全部溶解。之后，其中已经溶解氢氧化钠的水加入到溶解液中，中和反应在 50~60°C 下保持进行另外的一小时。

15 一旦中和反应完成，蒸馏丙酮，尽管丙酮被蒸馏，但以与丙酮蒸

馏速度相同的速度加入更多的其中先前溶解有非离子表面活性剂的水，优选聚氧乙烯化的 80 摩尔的环氧乙烷。

5 以这样的方式得到的离聚物 TPU 含水分散体的 pH 为 6~10，为蓝白色。

b) 得到的离聚物 TPU 分散体

按照上述一般的方法，用标明的试剂量和溶剂量，制备表 2 解释的实施例 6~10 的分散体。

10

表 2-实施例 6~10

试剂和溶剂	实施例 6 (kg)	实施例 7 (kg)	实施例 8 (kg)	实施例 9 (kg)	实施例 10 (kg)
丙酮	9000	11500	10500	9000	9000
实施例 1 TPU	3000	---	---	---	---
实施例 2 TPU	---	3000	---	---	---
实施例 3 TPU	---	---	3000	---	---
实施例 4 TPU	---	---	---	3000	---
实施例 5 TPU	---	---	---	---	3000
去离子水 (1)	680	680	680	680	680
氢氧化钠	11.7	13.3	11.5	13.7	11.9
去离子水 (2)	4500	4500	4500	4500	4500
非离子表面 活性剂	60	60	60	60	60