[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 175/08 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02128267.6

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1246404C

[22] 申请日 2002.8.7 [21] 申请号 02128267.6

[30] 优先权

[32] 2001. 8. 7 [33] DE [31] 10138765.2

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 T·明茨梅 U·克利珀特

F·科波尔 C·科布施

G·库雷克

审查员 李 旭

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 邰 红

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

亲水性聚氨酯树脂的水分散体

[57] 摘要

一种聚氨酯树脂水分散体，其含有：i)分子量为 300 道尔顿以上的多元醇组分，其含有在芳族二醇上引发的聚醚二醇；ii)数均分子量为 62 至 299 道尔顿的多元醇组分；iii)环氧乙烷含量至少为 50wt%和分子量至少为 400 道尔顿的单官能团的异氰酸酯反应活性化合物；iv)一种多异氰酸酯；v)分子量为 60 至 300 道尔顿的脂族多胺或肼，和 vi)一种亲水性脂族二胺。一种该分散体的制备方法和以该分散体涂底的基材。

1. 一种聚氨酯树脂水分散体，其含有：

i)数均分子量至少为300道尔顿的多元醇组分，其含有在芳族二醇上引发的至少一种聚醚二醇，

ii) 数均分子量为62至299道尔顿的多元醇组分，

iii) 环氧乙烷含量至少为50 wt%和分子量至少为400道尔顿的单官能团的异氰酸酯反应活性化合物，

iv) 一种多异氰酸酯，

v) 分子量为60至300道尔顿的脂族多胺或肼，和

vi) 一种亲水性脂族二胺。

2. 权利要求1的聚氨酯树脂分散体，其中芳族二醇是对苯二酚、间苯二酚、邻苯二酚或2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)，或者用邻-、间-或对苯二酸代替上述芳族二醇。

3. 权利要求1的聚氨酯树脂分散体，其中的芳族二醇是2,2-双(4-羟基苯基)丙烷。

4. 权利要求1的聚氨酯树脂分散体，其中在芳族二醇上引发的聚醚多醇含有分子量介于300和3000道尔顿之间的2,2-双(4-羟基苯基)丙烷的丙氧基化产物。

5. 权利要求1的聚氨酯树脂分散体，每100克聚氨酯树脂固体含有3-30 mmol的磺酸碱金属盐。

6. 权利要求1的聚氨酯树脂分散体的制备方法，其包括：

a) 在第一步中组分i)至iv)反应形成预聚合物，然后

b) 在第二步中将预聚合物在有机溶剂中溶解，和

c) 在第三步中将含异氰酸酯的预聚合物溶液与组分v)和vi)反应，

d) 在第四步中通过添加水使分散体沉淀，和

e) 在第五步中脱去有机溶剂。

7. 权利要求6的方法，包括使30至76.5重量份数的组分i)，1至30重量份数的组分ii)，1至10重量份数的组分iii)，20至50重量份数的组分iv)，0.5至13重量份数的组分v)和1至8重量份数的组分vi)进行反应，其前提条件是这些组分的和是100重量份数。

8. 一种涂料组合物，其含有：

A) 30至90重量份数的权利要求1的聚氨酯树脂分散体，

B) 5至60重量份数的无机填料，

C) 1至60重量份数的与水混溶的多异氰酸酯，

D) 0.1至30重量份数的颜料，和

E) 1至15重量份数的常规涂料助剂物质，由此，组分的总和是100重量份数。

9. 一种用底漆施涂的基材，该底漆由权利要求1的聚氨酯树脂分散体制备。

10. 权利要求9的基材，其中的基材是塑料基材。

11. 权利要求9的基材，其还包括一种或多种涂料膜。

亲水性聚氨酯树脂的水分散体

技术领域

本发明涉及聚氨酯的分散体，生产该分散体的方法和包含该分散体的用于基材的无溶剂底漆。本发明也涉及基材，具体地说，是以该分散体涂底的塑料，其具有改进粘着性和较高光泽度。

背景技术

高级塑料零件上的涂料漆是分三层施涂的。这种层结构包括底漆、二道底漆和透明涂层。底漆的作用是作为基材和涂料漆之间的粘合剂。因此底漆的重要性能应当是保证良好地粘结在不同的塑料基材上。含水的底漆可能有时不能适当地满足这种基本要求。

底漆的另一性能是能够覆盖和/或填平模塑制品表面的缺陷。因为这不可能对于所有的缺陷都完全成功，通常是在涂底漆步骤以后通过进行研磨以消除这些缺陷。因此，就底漆而言，具有良好的研磨性能是必要的。在制造过程中不能消除的表面缺陷，必须在后来的加工过程中重新加工，其涉及相当大的工作量和较高的成本，否则模塑制品将不能使用。因此找出即使最小的表面缺陷也是非常重要的。因为在有光泽的表面上容易发现缺陷和瑕疵，一种好的底漆应当呈现出最少的光泽。

现有技术的溶剂基（有机溶剂溶解的）聚氨酯已经能符合上述对底漆的要求。然而，这些有机溶剂溶解的底漆在相当的程度上会造成涂漆作业线上溶剂的全面扩散。因此，从生态学和经济学方面来说，不希望在现代的涂漆作业线上使用有机溶剂溶解的底漆。对合适的底漆的另一个要求是产生的挥发性有机物含量(VOC)要尽可能低。因此急需能满足上所述要求的用于塑料零件的无溶剂含水底漆。

然而，至今还不知道基于纯聚氨酯水分散体的体系能令人满意地解决上述底漆的所有问题。

美国专利5,548,016描述了含有聚氨酯和聚丙烯酸酯水相制剂混合物的涂料。如果加入10-25 wt%的与水混溶的有机溶剂(共溶剂)，这些涂料作为底漆用于涂刷塑料零件是合适的。

DE-A 2 651 506描述了可分散在水中的聚氨酯的生产方法。然而，

其中公开的该方法的产品不适合作为底漆用于塑料零件的涂漆工艺，因为它们不具有必要的粘着性能。

本发明的目的是提供一种符合上述要求的，用于基材表面，特别是塑料的无溶剂的含水底漆。

现在已经发现，基于本发明聚氨酯分散体的涂料组合物明显适合作为用于各种基材（优选塑料基材）表面涂漆的底漆。

发明内容

本发明涉及聚氨酯树脂水分散体，其含有：

i) 数均分子量至少为300道尔顿的多元醇组分，其含有在芳族二醇上引发的至少一个聚醚二醇，

ii) 数均分子量为62至299道尔顿的多元醇组分，

iii) 环氧乙烷含量至少为50 wt%和分子量至少为400道尔顿的单官能团的异氰酸酯反应活性化合物，

iv) 一种多异氰酸酯，

v) 分子量为60至300道尔顿的脂族多胺或肼，和

vi) 一种亲水性脂族二胺。

本发明也涉及涂料组合物，其含有：

A) 30至90重量份数的这种聚氨酯树脂分散体，

B) 5至60重量份数的无机填料，

C) 1至60重量份数的水溶性多异氰酸酯，

D) 0.1至30重量份数的颜料，和

E) 1至15重量份数的涂料添加剂，

由此，组分的总和是100重量份数。

本发明也涉及该分散体和以该分散体涂底的基材的生产方法。

本发明含有聚氨酯树脂分散体的涂料组合物表现出对不同的基材表面，特别是塑料基材，并对继于其后的涂料膜都具有突出的粘着性，改进的抗凝聚性和整个涂料漆结构中的抗溶剂性以及极其低的VOC。

在本发明的范围内，“聚氨酯”这一术语也包括“聚氨酯聚脲”，即除含有氨基甲酸乙酯基团之外还含有脲基团的高分子化合物。

合适的结构组分i)包括含有至少两个自由羟基，能够与异氰酸酯基反应的有机化合物。这种有机化合物的例子包括来自聚酯、聚酰胺酯、聚碳酸酯、聚缩醛和聚醚多醇这些类别的较高分子量化合物，它们的

数均分子量至少为300，优选500至8000，特别优选800至5000道尔顿。优选的化合物是，例如，含有两个羟基(双官能团)的那些，如聚酯二醇或聚碳酸酯二醇。

聚酯多元醇的例子包括线性聚酯二醇或弱支化的聚酯多元醇，由脂族酸、环脂族酸或芳族二羧酸或多羧酸或它们的酸酐，例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、壬烷二甲酸、癸烷二甲酸、对苯二酸、间苯二酸、邻苯二酸、四氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸或偏苯三酸，和酸酐例如邻苯二酸酐、偏苯三酸酐、或琥珀酸酐或它们的混合物与多元醇例如，如，乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1,2-丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇、1,3-丙二醇、丁烷-1,4-二醇、丁烷-1,3-二醇、丁烷-2,3-二醇、戊烷-1,5-二醇、己烷-1,6-二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-二羟基环己烷、1,4-二羟甲基环己烷、辛烷-1,8-二醇、癸烷-1,10-二醇、十二烷-1,12-二醇或它们的混合物制备，任选地另外还使用较高官能团的多元醇，例如三羟甲基丙烷或甘油。用于生产聚酯多元醇的多元醇的例子也包括环脂族的和/或芳族二羟基的和多羟基的化合物。代替自由多元羧酸，相应的多羧酸酸酐或相应的低醇多元羧酸酯或它们的混合物也能用于生产这种聚酯。

这种聚酯多元醇也可是内酯的均聚物或共聚物，其优选通过内酯或内酯混合物，例如丁内酯、ε-己内酯和/或甲基ε-己内酯与合适的双官能团和/或较高官能团的引发剂分子，例如上述的低分子多元醇反应获得。

具有羟基的聚碳酸酯也适合作为多羟基组分，包括能通过二醇，例如1,4-丁二醇和/或1,6-己二醇与二芳基碳酸酯，如碳酸二苯酯、二烷基碳酸酯，例如二甲基碳酸酯或光气反应制备的那些，其具有数均分子量800至5000道尔顿。

优选的结构组分i)是基于己二酸和二醇例如1,4-丁二醇、1,6-己二醇和/或2,2-二甲基-1,3-丙二醇(新戊二醇)的聚酯二醇。同样优选的是数均分子量为1000至4000道尔顿的1,6-己二醇与ε-己内酯和碳酸二苯酯的共聚物，和数均分子量为1000至3000道尔顿的1,6己二醇聚碳酸酯二醇。

聚醚多醇的例子包括氧化苯乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋

喃、环氧丁烷、表氯醇的加聚产品和它们的共加成产品和接枝产品，以及通过多元醇或它们的混合物缩合和通过多元醇、胺和氨基醇的烷氧基化作用而获得的聚醚多醇。

结构组分i)含有在芳族二醇上引发的聚醚二醇，它是例如通过氧化烯，如环氧丙烷、环氧乙烷、环氧丁烷或氧化苯乙烯加聚到芳族二醇上制备的。优选的氧化烯是环氧丙烷和环氧乙烷，环氧丙烷是特别优选的。合适的芳族二醇的例子包括对苯二酚、间苯二酚、邻苯二酚或2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)。芳族多羧酸，例如，如邻-、间-、或对苯二酸也可作为烷氧基化反应的引发剂，2,2-双(4-羟基苯基)丙烷是优选的。

优选的在芳族二醇上引发的聚醚多醇是2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)的丙氧基化产物，其分子量介于300和3000道尔顿之间，特别优选在500和1250道尔顿之间。在本发明的聚氨酯分散体中，在结构组分i)中在芳族二醇上引发的聚醚二醇的量在3和100重量份数之间，优选5和50重量份数之间，特别优选5.5和30重量份数之间。

合适的结构组分ii)包括分子量在62至299之间的二醇。它们包括，例如，在制备聚酯多元醇中提及的多羟基醇，特别是二羟基醇，以及低分子聚酯二醇，例如，如己二酸双(羟乙基)酯。优选的结构组分ii)是乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇和2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇。1,4-丁二醇和1,6-己二醇是更优选的。

本发明的聚氨酯树脂分散体，相对于固体，显示出具有1 wt%至4 wt%含量的在末端和/或在侧面引入的环氧乙烷单元，在异氰酸酯加聚过程中通过掺入结构组分iii)能够容易地将其引入。

用于引入具有亲水性环氧乙烷单元的尾端链的亲水性结构组分iii)包括具有以下通式(1)的化合物，

H-Y'-X-Y-R (1)

其中，

R代表具有1至12个碳原子的一价烃基，优选具有1至4个碳原子的未取代的烷基，

X代表具有5至90，优选20至70链段的聚氧化烯链，它由至少40%，优选至少65%的环氧乙烷单元组成，并且除环氧乙烷单元之外还可以含有环氧丙烷、环氧丁烷或氧化苯乙烯单元，其中前面提到的环氧丙

烷单元是优选的，和

Y和Y'优选各自独立地代表氧或-NR'-，其中R'代表R或氢。

单官能团的聚醚优选仅使用≤10%的摩尔量（相对于使用的多异氰酸酯）以保证聚氨酯弹性体获得需要的高分子量结构。如果使用较大摩尔量的单官能团氧化烯聚醚，另外使用显示异氰酸酯-活性氢原子的三官能团化合物是有利的，然而，附带条件是起始化合物的平均官能度不大于2.1。使用类似于DE-OS 2 314 512或2 314 513或US-A 3,905,929或3,920,598中的那些方法，通过使用环氧乙烷和任选另外的氧化烯例如，如环氧丙烷，将单功能引发剂例如，如正丁醇或N-甲丁胺烷氧基化，能够制备单官能团亲水性结构组分。

具有50wt%以上环氧乙烷的环氧乙烷与环氧丙烷的共聚物是优选的，更优选环氧乙烷含量为55至89wt%的共聚物。

在一个优选实施方案中，结构组分iii)的数均分子量至少为400道尔顿，更优选至少500道尔顿，最优选为1200到4500道尔顿。

合适的结构组分iv)包括每个分子具有至少两个自由的异氰酸酯基的任何有机化合物。其实例包括二异氰酸酯$X(NCO)_2$，其中X代表具有4至12个碳原子的二价脂肪族烃基团，具有6至15个碳原子的二价环脂族烃基团，具有6至15个碳原子的二价芳烃基团或具有7至15个碳原子的二价芳脂族烃基团。可以作为二异氰酸酯组分使用的化合物的其它实例描述于，如，W. Siefken在Justus Liebigs Annalen der Chemie，562中，第75-136页。

优选使用的二异氰酸酯的实例是四亚甲基二异氰酸酯、甲基戊撑二异氰酸酯、己撑二异氰酸酯、十二甲撑二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合环己烷、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷、4,4-二异氰酸根合二环己基丙烷-(2,2)、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'-二异氰酸根合二苯基甲烷、2,2'-和2,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、对-亚二甲苯基二异氰酸酯、1,3-和1,4-二异氰酸根合甲基苯，和由这些化合物组成的混合物，1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷和4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷是特别优选的。

也可以引入一定含量的较高官能团的多异氰酸酯或改性多异氰酸酯或多异氰酸酯加合物，其具有，例如碳二亚胺基团、脲基甲酸酯基

团、异氰脲酸酯基团、氨基甲酸乙酯基团和/或缩二脲基团，这些在聚氨酯化学中本质上是已知的。

结构组分v)的例子包括脂肪族和/或脂环族伯的和/或仲的多胺。优选的实例包括1,2-乙二胺、1,6-己二胺、1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氨甲基环己烷(异氟尔酮二胺)、哌嗪、1,4-二氨基环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、己二酸二酰肼或二亚乙基三胺以及肼或水合肼。

其它合适的多胺包括聚醚多胺，其能够通过用氨基取代上述的聚醚多醇中的羟基而获得。这种聚醚多胺能够通过相应的聚醚多醇与氨和/或伯胺反应来制备。

更优选的结构组分v)包括1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氨甲基环己烷(异氟尔酮二胺)、1,2-乙二胺、哌嗪和二亚乙基三胺。

本发明的聚氨酯树脂分散体具有3至30，优选7至17 mmol含量的磺酸碱金属盐，基于100克聚氨酯树脂固体。这些离子基团能够使用已知的方法，在合成聚氨酯树脂期间通过加成结构组分vi)，例如含有磺酸碱基团的二胺或多胺而引入。合适的化合物vi)的实例是N-(2-氨乙基)-2-氨基乙烷磺酸的碱金属盐。钠盐是优选的。在异氰酸酯加聚过程中也可引入游离的磺酸。然后在聚氨酯树脂于水中转化之前必须将这些化合物中和，例如通过添加碱金属类氢氧化物、碳酸氢或碳酸盐。

本发明也涉及制备聚氨酯树脂分散体的方法，其包括:

a)在第一步中组分i)至iv)反应形成预聚合物，然后

b)在第二步中将预聚合物在有机溶剂中溶解，和

c)在第三步中将含异氰酸酯的预聚合物溶液与组分v)和vi)反应，

d)在第四步中通过添加水使分散体沉淀，和

e)在第五步中脱去有机溶剂。

在第三步和第四步之间中和引入的游离磺酸根。

本发明的聚氨酯树脂分散体能够通过现有技术已知的方法制备，例如其描述于，如，D.Dieterich在Houben-Weyl的：Methoden der Organischen Chemie，E20卷，1670-81页(1987)。本发明的聚氨酯分散体优选在所谓的丙酮工艺中制备。

在丙酮工艺中，本发明的分散体所基于的聚氨酯树脂水相制剂的合成是通过多步法进行的。

在第一步中，含有异氰酸酯基的预聚合物由结构组分i)至iv)合成。

各个组分的配量以这种方式计算，即得到的异氰酸酯指数为1.1至3.5，优选1.3至2。该预聚合物的异氰酸酯含量在1.5%和7.5%之间，优选在2%和4.5%之间，和特别优选在2.5%和3.5%之间。当计算结构组分i)至iv)的用量时，也应当确保计算的数均官能度在1.80和3.50之间，优选在1.95和2.25之间。

可以使用30至76.5重量份数的组分i)，1至30重量份数，优选3至15重量份数的组分ii)，1至10重量份数，优选1.5至6重量份数的组分iii)，20至50重量份数的组分iv)，0.5至13重量份数，优选1至5重量份数的组分v)和1至8重量份数，优选1.5至5.5重量份数的组分vi)，其限制条件是这些组分的和是100。

在第二步中，步骤1制备的预聚合物溶解在一种有机的，至少可部分地与水混溶的，不包含异氰酸酯反应活性基团的溶剂里。优选的溶剂是丙酮。然而，也可使用其它溶剂，如，例如2-丁酮、四氢呋喃或二噁烷或这些溶剂的混合物。溶剂的使用量必须以这种方式计算，即得到的固体含量为20 wt%至80 wt%，优选30 wt%至50 wt%，特别优选35 wt%至45 wt%。

在第三步中，含有异氰酸酯的预聚合物溶液与具有氨基官能团的结构组分v)和vi)的混合物反应，通过链扩展形成高分子量的聚氨酯树脂。结构组分的用量以这种方式计算，即在溶解的预聚物中的每摩尔异氰酸酯基与0.3至0.93摩尔，优选0.5至0.85摩尔的结构组分v)和vi)中的伯氨基和/或仲氨基反应。根据本发明得到的聚氨酯树脂的计算数均异氰酸酯官能度在1.55和3.10之间，优选在1.90和2.35之间。计算的数均分子量(Mn)在4500和250,000道尔顿之间，优选在10,000和40,000道尔顿之间。

在第四步中，通过添加水至该溶液，使高分子量聚氨酯树脂以微细颗粒分散体形式沉淀。

在第五步中，通过蒸馏部分地或全部地脱除有机溶剂，任选蒸馏在减压下进行。在第四步中水的用量以这种方式计算，即本发明的聚氨酯树脂水分散体呈现的固体含量为30-65 wt%，优选35-55 wt%。

含有本发明的聚氨酯树脂分散体的涂料组合物适合用于基材的底漆。

合适的基材是塑料基材，例如苯乙烯共聚物，如ASA(丙烯腈-苯乙

烯-丙烯酸酯)或ASA共混物，ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)、ABS共混物，如ABS聚碳酸酯、聚碳酸酯(PC)和PC/PBTP (聚对苯二甲酸丁二醇酯)，PA(聚酰胺)/ABS和通过RIM (反应注塑成型)或RRIM(强化反应注射成型)工艺制备的聚氨酯。

本发明也涉及含有基材、底漆和任选一种或多种涂料膜的涂料结构，其中底漆含有本发明的聚氨酯树脂分散体。本发明也涉及含有由聚氨酯树脂分散体制备的底漆的基材。

具体实施方式

实施例1 (根据本发明)

聚氨酯树脂含水制剂:

1600克具有羟基值56的己二酸-己二醇-新戊二醇混合酯，110克具有羟基值210在双酚A上引发的聚氧化丙烯二醇和107.5克具有羟基值26的单官能团、富含环氧乙烷的聚醚(78 wt%环氧乙烷)在120°C和15毫巴下脱水1小时。首先在80°C加入88.5克己烷-1,6-二醇和67.5克丁烷-1,4-二醇。一旦混合物均匀地混合以后，立即加入777克1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷(异氟尔酮二异氰酸酯)。混合物在80至90°C下搅拌直至达到不变的异氰酸酯含量2.98至2.60 %。反应产物用4125克丙酮稀释并冷却至40°C。

在5分钟内加入63克1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氨甲基环己烷(异氟尔酮二胺)和78克N-(2-氨乙基)-2-氨基乙烷磺酸钠盐在600克去离子水中的溶液。完成加入胺溶液5分钟以后，在强烈搅拌下加入3750克去离子水。通过底部温度为40至50°C的减压蒸馏脱除丙酮。

得到的无溶剂聚氨酯树脂含水制剂在分散相中具有40±1wt%的固体含量和80至130nm的平均粒度（通过激光关连测定）。

离子含量:14 mmol SO_3^-/100克

EOx含量(二环氧乙烷含量):3.2 wt%

实施例 2 (根据本发明)

聚氨酯树脂含水制剂:

1600克具有羟基值56的己二酸-己二醇-新戊二醇混合酯，110克具有羟基值210在双酚A上引发的聚氧化丙烯二醇和107.5克具有羟基值26的单官能团、富含环氧乙烷的聚醚(78 wt%环氧乙烷)在120°C和15毫巴下脱水1小时。首先在80°C加入88.5克己烷-1,6-二醇和67.5克丁烷-1,4-

二醇。一旦混合物均匀地混合，立即加入917克4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷。混合物在80至90°C下搅拌直至达到不变的异氰酸酯含量2.80%至2.50 %。反应产物用4350克丙酮稀释并冷却至40°C。

在5分钟内加入22克乙二胺和78克N-(2-氨乙基)-2-氨基乙烷磺酸钠盐在450克去离子水中的溶液。完成加入胺溶液5分钟以后，在强烈搅拌下加入4000克去离子水。通过底部温度为40至50°C的减压蒸馏脱除丙酮。

得到的无溶剂聚氨酯树脂含水制剂在分散相中具有40±1wt%的固体含量和90至135nm的平均粒度（通过激光关连测定）。

离子含量:14 mmol SO_3^-/100克

EOx含量:3.3 wt%

实施例 3 (根据本发明)

聚氨酯树脂含水制剂:

550克具有羟基值210的在双酚A上引发的聚氧化丙烯二醇和45克具有羟基值26的单官能团、富含环氧乙烷的聚醚(78 wt%环氧乙烷)在120°C和15毫巴下脱水1小时。首先在80°C加入88.5克己烷-1,6-二醇和67.5克丁烷-1,4-二醇。一旦混合物均匀地混合，立即加入799克4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷。混合物在80至90°C下搅拌直至达到不变的异氰酸酯含量2.90至2.75 %。反应产物用2350克丙酮稀释并冷却至40°C。

在5分钟内加入34.8克1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氨甲基环己烷(异氟尔酮二胺)和43克N-(2-氨乙基)-2-氨基乙烷磺酸钠盐在400克去离子水中的溶液。完成加入胺溶液5分钟以后，在强烈搅拌下加入2050克去离子水。通过底部温度为40至50°C的减压蒸馏脱除丙酮。

得到的无溶剂聚氨酯树脂含水制剂在分散相中具有40±1wt%的固体含量和75nm的平均粒度（通过激光关连测定）。

离子含量:14 mmol SO_3^-/100克

EOx含量:2.3 wt%

对比例4

用和DE-A 2 651 506中实施例1一样的方法完成分散体:

1632份具有羟基值63含有己烷-1,6-二醇、2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇和己二酸的聚酯二醇在大约14托的真空、100°C下脱水，加入85份具有

羟基值30由正丁醇、环氧乙烷和环氧丙烷(以摩尔比83:17)组成的聚醚一元醇，接着加入244.2份1-异氰酸根合3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷(异氟尔酮二异氰酸酯)和185份己烷二异氰酸酯-1,6的混合物。混合物在100°C搅拌直至其NCO含量显示为4.6 wt%。冷却至50至60°C以后加入3200份无水的丙酮。在丙酮溶液中慢慢地搅拌加入溶解于260份水中的107份1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氨甲基环己烷、13.3份N-(2-氨乙基)-2-氨基乙烷磺酸钠和10份一水合肼的混合物。再搅拌10分钟以后，慢慢地搅拌加入3380份水，其时搅拌是轻快的。在水和丙酮的混合物中形成了浅蓝-白色的固体分散相。通过蒸馏脱除丙酮以后，水分散体余留的固体含量为40±1wt%。通过激光关连测定，得到粒径值大约为230 nm。

在分散相中的固体含有3.1 %聚氧化乙烯链段和每100克固体中有3 mmol当量的磺酸盐基团($-SO_3^-$)。

应用部分

实施例5和6

涉及的数量为重量份数。

实施例	5 (对比例)	6 (根据本发明)
实施例1	-	187.2
实施例4	187.2	-
消泡剂DNE[1)]	0.6	0.6
Tronox RKB4[2)]	30.9	30.9
Talc AT 1[3)]	61.8	61.8
Bayferrox 318M[1)]	0.9	0.9
脱盐水	32.2	32.2

1)拜耳公司AG，Leverkusen

2)K. Obemnayer，Bad Berleburg

3)Norwegian Talk A/S

对塑料基材的粘着性

根据实施例5和6配制的底漆喷涂在148 × 102 × 3毫米的塑料片上

(3-5巴，喷嘴尺寸1.4，干膜厚度大约为30 um)。样品在室温下干燥10分钟，然后在80°C干燥30分钟。通过划格法附着力试验评定粘着性。通过目视将其分为0至5等级，其中0表示不分离和5表示完全分离(DIN 53 151采用胶粘带分离)。

根据划格法附着力试验得到的粘着性

塑料	实施例5	实施例6
Novodur P2H	1	1
Pocan KV 1-7916/2	1	0
Pocan S1506	5	3
Pocan LP PO 609-002	2	0
Bayblend T 65 MN	1	0
Makrofol	1	0

光泽

根据DIN 67 530使用B. Gardner提供的Micro-Tri-光泽仪测量光泽。

在反射角60°和85°(60°/85°)下完成测量。

塑料基材	实施例5	实施例6
Novodur P2H	5.5/12.9	31.8/49.2
Pocan KV 1-291612	5.5/14.1	30.2/45.9
Pocan S1506	5.8/15.6	25.3/39.1
Pocan LPPO609-002	5.3/12.9	26.2/43.6
Bayblend TGSMM	5.3/12.7	24.2/38.7
Makrofol	5.5/14.6	22.5/38.9

虽然在上文中为了说明的目的已经详细描述了本发明，但是应当理解这些详细描述仅用于说明的目的，本领域的技术人员能够在其中做出的变化，除非被本权利要求书限定，仍然不会脱离本发明的实质和范围。