

[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 03806349.2

[51] Int. Cl.

C08G 18/38 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C08K 5/3435 (2006.01)

C08K 5/25 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1290892C

[22] 申请日 2003.1.10 [21] 申请号 03806349.2

[30] 优先权

[32] 2002. 1. 17 [33] DE [31] 10201546.5

[86] 国际申请 PCT/EP2003/000160 2003.1.10

[87] 国际公布 WO2003/060017 德 2003.7.24

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.17

[73] 专利权人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 T·里谢 K·瑙约克斯

J·梅克斯纳 T·费勒 E·柯尼

审查员 张代飞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 李连涛 王景朝

权利要求书 3 页 说明书 30 页

[54] 发明名称

稳定化的聚氨酯-聚脲水分散体

[57] 摘要

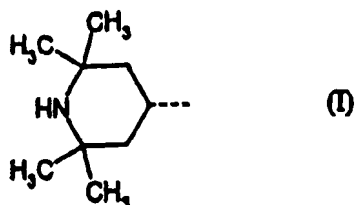
本发明涉及就热致发黄进行了稳定化的聚氨酯/聚脲水分散体, 及其制备和应用。

1. 粘合剂组合物, 含有

A) 至少一种聚氨酯-聚脲水分散体, 和

B) 至少一种稳定剂或稳定剂混合物, 其含有

5 a) 至少一种具有通式 (I) 结构单元的胺,



其不含有脲肟基团,

b) 至少一种具有通式 (II) 结构单元的化合物,

10



以及

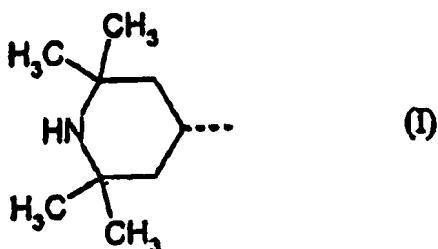
c) 任选的不同于 a) 和 b) 的稳定组分。

15

2. 粘合剂组合物, 含有

A) 至少一种聚氨酯-聚脲水分散体, 其含有至少一种稳定剂或稳定剂混合物 B) 的结构单元, 所述稳定剂或稳定剂混合物 B) 基于

a) 至少一种通式 (I) 的胺,



20

其不含有脲肟基团,

b) 至少一种通式 (II) 的化合物,



(II)

以及

5 c)任选的不同于a)和b)的稳定剂组分。

3. 权利要求1或2的粘合剂组合物,含有78.0-99.8重量%的组分A)和0.2-22.0重量%的组分B),其中各组分之和为100%且这些数据基于固体含量计。

10 4. 权利要求1或2的粘合剂组合物,含有0.1-11.0重量%的具有式(I)结构单元的胺(a),0.1-11.0重量%的具有式(II)结构单元的酰肼(b),和任选0-5.0重量%的不同于a)和b)的其它稳定剂c),所有数据基于总固体含量计。

5. 权利要求1或2的粘合剂组合物,其特征在于聚氨酯-聚脲分散体(A)由以下各组分组成:

15 A1)多异氰酸酯

A2)平均分子量为400-6000的聚合物多元醇,

A3)任选的单-或多元醇或单-或多胺,

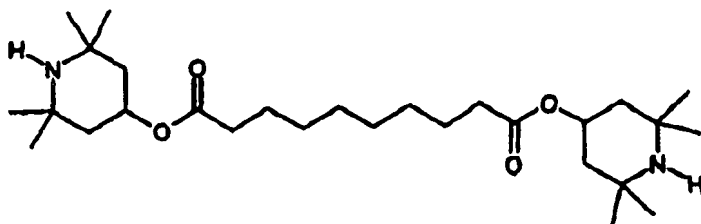
且至少一种选自下列的化合物

A4)具有至少一种离子或潜离子基团的化合物和/或

20 A5)非离子的亲水化的化合物。

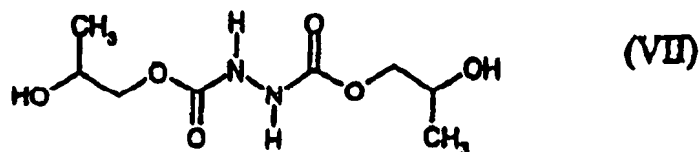
6. 权利要求1或2的粘合剂组合物,其特征在于聚氨酯-聚脲分散体(A)含有7-45重量%的A1),50-91重量%的A2),0-15重量%的A5),0-12重量%的A4)和任选的0-30重量%的A3),各组分之和为100重量%且组分A4)和A5)之和必须不等于0。

25 7. 权利要求1或2的粘合剂组合物,其特征在于所述胺a)是式(VI)化合物



(VI)

8. 权利要求 1 或 2 的粘合剂组合物, 其特征在于所述化合物 b) 是式 (VII) 化合物



- 5 9. 制备权利要求 1 或 2 的粘合剂组合物的方法, 其特征在于首先使组分 A1) 与组分 A2)、A5)、a) 和 b), 任选在催化剂存在下反应来制备预聚物, 然后将由此制备的预聚物溶于溶剂中, 该溶剂任选与组分 b) 和/或 c) 组合, 然后加入组分 A3) 和 A4), 将这样获得的预聚物在进一步的步骤中通过加入水转化为水分散体或溶液。
- 10 10. 权利要求 1 或 2 的粘合剂组合物在玻璃纤维胶料中的应用。
11. 权利要求 1 或 2 的粘合剂组合物在粘合剂中的应用。
12. 含有权利要求 1 或 2 的粘合剂组合物的涂料。
13. 用含有权利要求 1 或 2 的粘合剂组合物的胶料施胶的玻璃纤维。

稳定化的聚氨酯—聚脲水分散体

本发明涉及就热致发黄进行了稳定化的聚氨酯—聚脲水分散体，
5 及其制备和应用。

在基材的涂覆中，愈来愈多地使用含水粘合剂，特别是聚氨酯—聚脲（PUR）分散体。在一些应用领域，为了使涂层干燥，要求高温，而这会导致涂层不希望的发黄现象。

在玻璃纤维施涂领域中，将 PUR 分散体用作含水粘合剂。由于涂
10 覆和干燥工艺和将施涂的玻璃纤维复合进塑料基体中的较高温度，经常会发生所制备涂层的热致发黄，这是不希望的。

现有技术公开了多种能够减小粘合剂热致发黄的稳定剂和添加剂。这些化合物在含水体系，例如 PUR 分散体中经常只能在有限的程度内使用。现有技术中公开的体系不能充分满足 PUR 水分散体或由其
15 得到的涂层防止热致发黄的需求。

US-A 5,216,078 公开了一种稳定剂，其显著减小了封端异氰酸酯特别是丁酮肟封端的异氰酸酯的热致发黄。该化合物是胍加合物。

EP-A 0 829 500 描述了用于封端多异氰酸酯的作为稳定剂的化合物的组合，其中一种化合物具有至少一个 2,2,6,6-四甲基哌啶基，所谓的 HALS（位阻胺光稳定剂）基，另一种具有酰胍结构。
20

然而，上述体系的缺点是它们仅适用于含溶剂的漆和涂料以及胶料体系，不适用于含水体系。

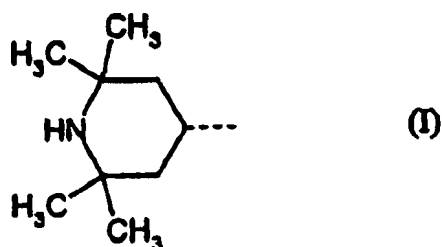
PUR 水分散体的制备原则上是已知的。例如，D. Dieterich 在综述文章（D. Dieterich, Prog. Org. Coatings 9, 281(1981)）中总结了这种分散体制备的各种可能性。然而，目前，现有技术仍未能以
25 令人满意的方式解决热致发黄的问题。

因此，本发明的目的是提供 PUR 分散体，其就可能的热致发黄进行了充分地稳定化，而且其适用作为漆、胶料和涂料中的 1-组分或 2-组分粘合剂。

30 现已发现，通过酰胍和特定位阻胺类的特定组合也可以显著地防止 PUR 水分散体的热致发黄。

本发明涉及粘合剂组合物，其含有

- A) 至少一种 PUR 水分散体, 和
 B) 至少一种稳定剂或稳定剂混合物, 其含有
 a) 至少一种具有式 (I) 结构单元的胺,



5

其不含有酰肼基团,

- b) 至少一种具有式 (II) 结构单元的化合物,



10

以及

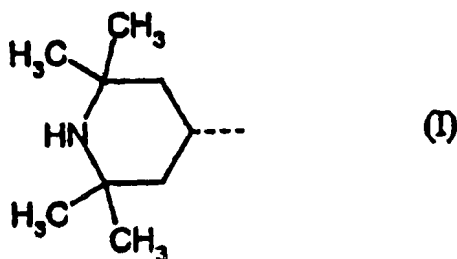
- c) 任选的不同于 a) 和 b) 的稳定组分。

在组分 a) 和 b) 的存在下制备 PUR 分散体。根据所用类型, 可以作为结构单元将组分 a) 和 b) 掺入聚合物骨架中。

15

因此, 本发明还涉及粘合剂组合物, 其含有

- A) 至少一种 PUR 水分散体, 其含有至少一种稳定剂或稳定剂混合物 B) 的结构单元, 所述稳定剂或稳定剂混合物 B) 基于
 a) 至少一种具有通式 (I) 的胺,



20

其不含有酰肼基团,

- b) 至少一种具有通式 (II) 的化合物,



(II)

和

5 c)任选的不同于a)和b)的稳定剂组分。

所述粘合剂组合物含有 78.0-99.8 重量%，优选 84.0-99.6 重量%，特别优选 90.0-99.0 重量%的组分 A)，0.2-22.0 重量%，优选 0.4-16.0 重量%，特别优选 1.0-10.0 重量%的组分 B)，各组分之和总是 100 重量%并形成本发明粘合剂组合物中的总固体含量。

10 基于总固体含量计，本发明的粘合剂组合物含有 0.1-11.0 重量%，优选 0.2-8.0 重量%，特别优选 0.5-4.0 重量%的具有式(I)结构单元的胺化合物(a)，0.1-11.0 重量%，优选 0.2-8.0 重量%，特别优选 0.5-4.0 重量%的具有式(II)结构单元的酰肼(b)，和任选地含有 0-5.0 重量%的a)和b)以外的其它稳定剂c)。

15 原则上，所有现有技术的 PUR 分散体都适用作为组分(A)。适用作为本发明粘合剂组合物的 PUR 分散体(A)由以下组分组成：

A1) 多异氰酸酯

A2) 平均分子量为 400-6000 的聚合物多元醇，

A3) 任选的单-或多醇或单-或多胺，

20 以及至少一种化合物，选自

A4) 具有至少一种离子或潜离子基团的化合物和/或

A5) 非离子、亲水化的化合物。

在本发明的范围中，潜离子基团指能够形成离子基团的基团。

25 优选地，所述 PUR 分散体(A)含有 7-45 重量%的 A1)，50-91 重量%的 A2)，0-15 重量%的 A5)，0-12 重量%的离子或潜离子化合物 A4) 和任选的 0-30 重量%的化合物 A3)，各组分之和为 100 重量%且组分 A4) 和 A5) 之和必须不等于 0。

30 特别优选地，所述 PUR 分散体(A)含有 10-30 重量%的 A1)，65-90 重量%的 A2)，0-10 重量%的 A5)，3-9 重量%的离子或潜离子化合物 A4) 和任选的 0-10 重量%的化合物 A3)，各组分之和为 100 重量%。

非常特别优选地，所述 PUR 分散体(A)含有 8-27 重量%的 A1)，65-85 重量%的 A2)，0-8 重量%的 A5)，3-8 重量%的离子或潜离子化合物 A4) 和任选的 0-8 重量%的化合物 A3)，各组分之和为 100 重量%。

适用的二异氰酸酯 (A1) 原则上是分子量为 140-400 的具有以脂肪族、脂环族、芳脂族和/或芳族方式键合的异氰酸酯基团的那些, 例如, 1,4-二异氰酸根合丁烷、1,6-二异氰酸根合己烷 (HDI)、2-甲基-1,5-二异氰酸根合戊烷、1,5-二异氰酸根合-2,2-二甲基戊烷、
5 2,2,4-和 2,4,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷、1,10-二异氰酸根合癸烷、1,3-和 1,4-二异氰酸根合环己烷、1,3-和 1,4-双-(异氰酸根合甲基)-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 (异佛尔酮二异氰酸酯, IPDI)、4,4'-二异氰酸根合环己基甲烷、1-异氰酸根合-1-甲基-4(3)-异氰酸根合甲基环己烷、双-(异
10 氰酸根合甲基)-降冰片烷、1,3-和 1,4-双-(2-异氰酸根合-丙-2-基)-苯 (TMXDI)、2,4-和 2,6-二异氰酸根合甲苯 (TDI)、2,4'-和 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、1,5-二异氰酸根合萘或这些二异氰酸酯的任意混合物。

优选只具有脂肪族和/或脂环族方式键合的异氰酸酯基团的所述
15 类型的多异氰酸酯或多异氰酸酯混合物。非常特别优选的起始组分 (A1) 是基于 HDI、IPDI 和/或 4,4'-二异氰酸根合-二环己基甲烷的多异氰酸酯和多异氰酸酯混合物。

通过简单的脂肪族、脂环族、芳脂族和/或芳族二异氰酸酯改性制备的、由至少两个二异氰酸酯构成的具有脲二酮 (Uretdion)、异氰脲酸酯、氨酯、脲基甲酸酯、缩二脲、亚氨基噁二嗪二酮和/或噁二
20 嗪三酮结构的任何多异氰酸酯也适用作为多异氰酸酯 (A1), 例如 J. Prakt. Chem. 336(1994), 185-200 页中所描述的。

分子量为 400-6000 的聚合多元醇 (A2) 是长期以来用于聚氨酯且 OH 官能度至少为 1.8-4 的常规的那些, 例如, 聚丙烯酸酯、聚酯、
25 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。优选分子量为 600-2500 且 OH 官能度为 2-3 的多元醇。

适用的带羟基的聚碳酸酯可通过碳酸衍生物, 例如二苯基碳酸酯、二甲基碳酸酯或光气与二醇的反应来获得。适用的此类二醇例如
30 为乙二醇、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、1,4-二羟基甲基环己烷、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

40-100 重量%的己二醇, 优选 1, 6-己二醇和/或己二醇衍生物, 优选那些除末端羟基以外还带有醚或酯基的, 例如通过按照 DE-A 17 70 245 使 1 mol 己二醇与至少 1 mol, 优选 1-2 mol 的己内酯反应或通过己二醇经自身醚化而生成二-或三己二醇得到的产物。这些衍生物的制备公开于例如 DE-A 15 70 540 中。也可以使用 DE-A 37 17 060 中所描述的聚醚聚碳酸酯二醇。

所述羟基聚碳酸酯应基本呈线性。然而, 可以通过引入多官能团组分, 特别是低分子量多元醇使其任选地轻度支化。例如, 丙三醇、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、对环己二醇、甘露醇和山梨糖醇、甲基配糖物和 1, 3, 4, 6-二失水己糖醇适用于此目的。

适用的聚醚多元醇是在聚氨酯化学中本身已知的聚四亚甲基二醇聚醚并可以经由例如四氢呋喃的阳离子开环聚合来制备。

其它适用的聚醚多元醇为聚醚, 例如, 采用引发剂分子, 由氧化苯乙烯、环氧丙烷、环氧丁烷或表氯醇制备的多元醇, 特别是环氧丙烷制备的多元醇。

适用的聚酯多元醇是, 例如, 多元, 优选二元和任选附加的三元醇与多元, 优选二元羧酸的反应产物。代替游离的多羧酸, 还可以采用对应的多羧酸酐或对应的低级醇的多羧酸酯或它们的混合物来制备聚酯。多羧酸可以是脂肪族的、脂环族的、芳族和/或杂环的, 和任选被例如卤原子取代的和/或不饱和的。

单官能醇和一元胺是适合的组分 (A3), 用来对聚氨酯预聚物进行链终止。优选的一元醇是 1-18 个碳原子的脂肪族一元醇, 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。优选的一元胺为脂肪族一元胺, 例如二乙胺、二丁胺、乙醇胺、N-甲基乙醇胺或 N, N-二乙醇胺。

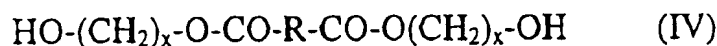
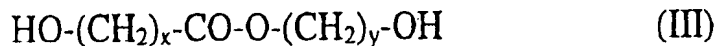
多元醇、氨基多元醇或分子量低于 400 的多胺, 描述于大量对应的文献中, 也适用作为组分 (A3)。

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,

b) 醚二醇, 如二甘醇、三甘醇或氢醌二羟乙基醚,

c) 通式 (III) 和 (IV) 的酯二醇



5 其中 R 是具有 1-10 个碳原子, 优选 2-6 个碳原子的亚烷基或亚芳基,

x 是 2-6, 且

y 是 3-5,

例如, α -羟基丁基- ε -羟基己酸酯、 ω -羟基己基- γ -羟基丁酸
10 酯、己二酸 (β -羟基乙基) 酯和对苯二甲酸双 (β -羟基-乙基) 酯,
和

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 2,4,4-三甲基六亚甲
基二胺的异构体混合物、2-甲基-五亚甲基二胺、二亚乙基三胺、1,3-
15 和 1,4-亚二甲苯基二胺、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -四甲基-1,3-和-1,4-亚二
甲苯基二胺和 4,4-二氨基-二环己基甲烷。在本发明中适用的二胺还
可以是胍, 胍水合物和取代的胍, 例如 N-甲基胍、N, N'-二甲基胍
和它们的同系物和二酰胍、己二酸、 β -甲基己二酸、癸二酸、羟基
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
20 如 DE-A 1770591)、脲氨基亚烷基-卡巴胍酯(carbazinester), 例如,
2-脲氨基乙基卡巴胍酯 (例如 DE-A 1918504), 或氨基氨基脲化合物,
例如 β -氨基乙基脲氨基碳酸酯 (例如 DE-A 1902931)。

适用的离子或潜离子化合物(A4)为例如, 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
25 基胍酸或单-和二氨基胍酸和它们的盐, 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)-乙磺酸、
乙二胺-丙磺酸或乙二胺-丁磺酸、1,2-或 1,3-丙二胺- β -乙磺酸、赖
氨酸或 3,5-二氨基苯甲酸。EP-A 0916647 实施例 1 的亲水化试剂及

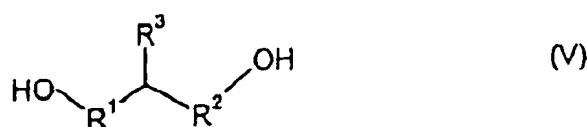
其碱金属和/或铵盐也是适用的。亚硫酸氢钠和丁-2-烯-1,4-二醇的加合物、聚醚磺酸盐、2-丁二醇和 NaHSO_3 (例如在 DE-A 2446440, 第 5-9 页中) 的丙氧基化的加合物以及可以转化为阳离子基团的结构单元, 如 N-甲基二乙醇胺, 同样可以用作亲水化组分。

5 优选的离子或潜离子化合物 (A4) 是具有羧基和/或羧酸根和/或磺酸根基团和/或铵基的那些。特别优选的离子化合物 (A4) 是含有羧酸根和/或磺酸根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)乙磺酸或 EP-A 0 916 647 实施例 1 的亲水化试剂和二羟甲基丙酸的盐。

10 优选地, 所述 PUR 分散体 (A) 含有非离子和离子亲水化试剂的组合。非离子和阴离子亲水化试剂的组合是特别优选的。

组分 (A2)、(A3) 和 (A4) 中的羟基组分可以含有双键, 其可以源自例如长链脂肪族羧酸或脂肪醇。用烯烃双键的官能化可以通过例如引入烯丙基或丙烯酸或甲基丙烯酸和它们各自的酯来实现。

15 而且, 所述聚氨酯分散体 (A) 可以含有非离子亲水化合物 (A5), 例如, 带有至少一个羟基或氨基的聚氧化烯醚。这些聚醚含有 30 重量%-100 重量%的源自环氧乙烷的结构单元。官能度为 1-3 的线型聚醚, 还有通式 (V) 的化合物也是适用的。



20

其中,

R^1 和 R^2 相互独立地各自表示 1-18 个碳原子的二价脂肪族、脂环族或芳族基团, 其可以被氧和/或氮原子间隔, 和

25 R^3 代表非羟基封端的聚酯或优选聚醚。 R^3 特别优选代表烷氧基封端的聚环氧乙烷基团。

以现有技术已知的方式进行聚氨酯水分散体 (A) 的制备。带有聚合多元醇和低分子量链增长剂的多异氰酯组分经反应生成聚氨酯, 任选地伴随使用溶剂, 该溶剂随后可以分离掉。适用的溶剂为本身已知的常规涂料溶剂, 例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、1-甲氧基-丙-2-基乙

酸酯、3-甲氧基-正丁基乙酸酯、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、主要含有相对高度取代的芳族化合物的混合物，其可商购获得，例如以下商品名的溶剂石脑油：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)，碳酸酯，如二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、1,2-亚乙基碳酸酯和1,2-亚丙基碳酸酯，内酯，如 β -丙内酯、 γ -丁内酯、 ϵ -己内酯和 ϵ -甲基己内酯，丙二醇二乙酸酯、二甘醇二甲醚、二丙二醇二甲醚、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意混合物。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，接下来任选将可以中和的基团转化成盐的形式并转移进水相。根据中和程度和离子基团的含量不同，该分散体可以制成极细分散的，因而其实际上具有溶液的外观，但也可以是很粗颗粒的制剂并都是充分稳定的。

然而，优选平均颗粒尺寸小于300nm，因为这可以改善多异氰酸酯的乳化作用及涂层膜的质量。固体含量可在10-70重量%的范围内变化。

本发明的粘合剂组合物优选由按文献中已知的丙酮法制备的PUR分散体(A)组成。

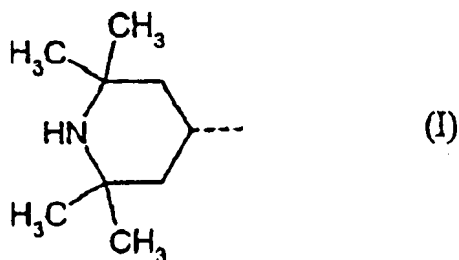
然后通过与多官能度的异氰酸酯反应性化合物(A3)的反应将过量的异氰酸酯基团反应掉。优选用于此目的是水或已经在(A3)中提及的多胺，特别优选二-和三胺、胍和2-(2-氨基-乙基氨基)乙磺酸的钠盐。也可以用一元胺，例如二乙胺、二丁胺、乙醇胺、N-甲基乙醇胺或N,N-二乙醇胺来进行链终止。

任选使用的溶剂可随后通过蒸馏除去。

还可以用聚丙烯酸酯来改性本发明的粘合剂组合物。为此，在聚氨酯分散体(A)的存在下，进行烯键不饱和单体，例如(甲基)丙烯酸和1-18个碳原子的醇的酯、苯乙烯、乙烯基酯或丁二烯的乳液聚合，例如DE-A 1953348、EP-A 0167188、EP-A 0189945和EP-A 0308115中所描述。

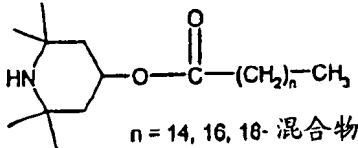
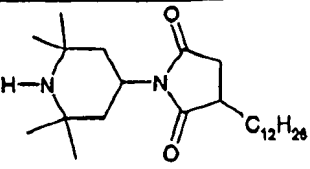
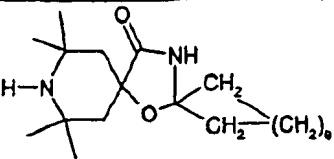
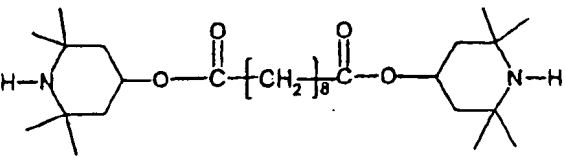
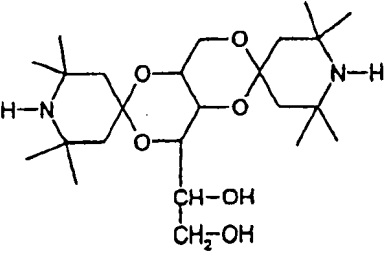
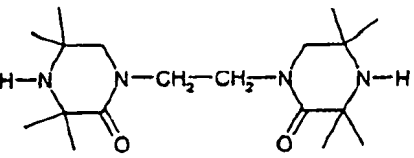
除一或多个烯属双键之外，所述单体还可以含有官能团，如羟基、环氧基、羟甲基或乙酰乙酰氧基。乳液聚合可以在用组分(B)改性之前或之后进行。

本发明的组合物含有稳定剂混合物(B)，其含有 a) 具有通式(I) 结构单元的胺，



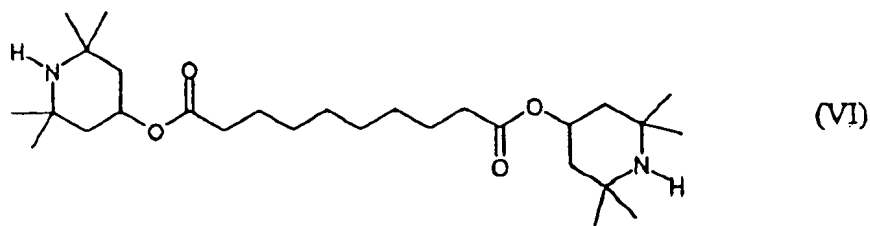
适用的化合物 a) 是具有 2,2,6,6-四甲基哌啶基 (HALS 环) 的那些。HALS 环的哌啶基氮未被取代且绝不具有酰肼结构。优选的化合物 a) 为表 1 所示的化合物。

表 1: 化合物 a)

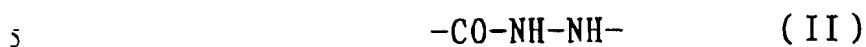
CAS登记号	结构式
24860-22-8	 $n = 14, 16, 18$ 混合物
79720-19-7	
64338-16-5	
52829-07-9	
99473-08-2	
71029-16-8	

CAS登记号	结构式
115810-23-6	R =
164648-93-5	
96204-36-3	

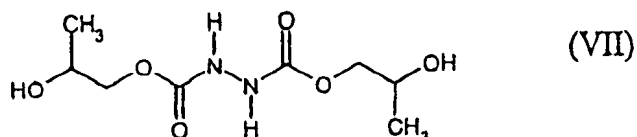
式 (VI) 化合物, 例如 Ciba Spezialitäten (Lampertheim, DE)
 5 以 Tinuvin® 770DF 的商品名销售的, 是特别优选的:



本发明组合物的稳定剂 B) 还含有通式 (II) 的化合物 b)



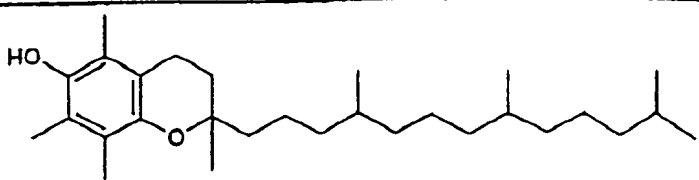
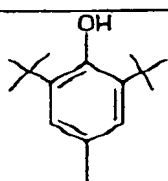
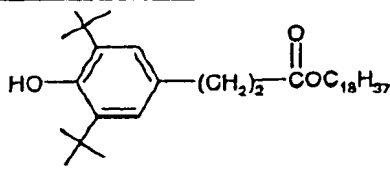
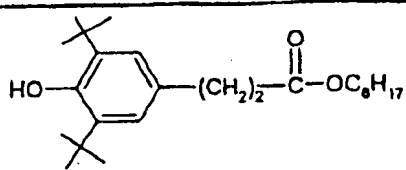
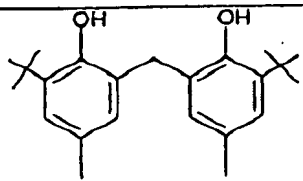
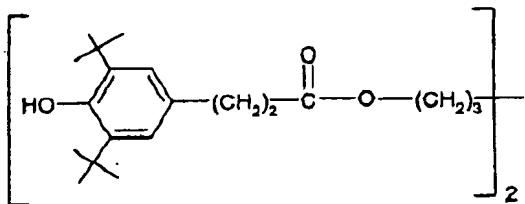
适用的化合物 b) 为例如酰肼和二酰肼, 例如, 乙酰肼、己二酸酰肼或己二酸二酰肼, 或肼和环状碳酸酯的肼加合物, 例如 EP-A 654490 (第 3 页第 48 行-第 4 页第 3 行) 所提及的。己二酸二酰肼或由 2 mol 碳酸亚丙酯和 1 mol 肼得到的通式 (VII) 的肼加合物是优选使用的。



由 2 mol 碳酸亚丙酯和 1 mol 的胍得到的通式 (VII) 的加合物是特别优选的。

15 适用的化合物 c) 是例如抗氧化剂, 如 2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚, 2-羟基苯基-苯并三唑型的 UV 吸收剂或氮原子上取代的 HALS 化合物类型的光稳定剂, 如 Tinuvin®292(Ciba Spezialitäten GmbH, Lampertheim, DE), 或其它商购稳定剂, 例如 “Lichtschutzmittel für Lacke” (A. Valet, Vincentz Verlag, Hannover, (1996) 和
20 “Stabilization of Polymeric Materials” (H. Zweifel, Springer Verlag, Berlin, 1997, Appendix 3, 第 181-213 页) 中所描述的那些, 优选的化合物 c) 示于表 2 中。

表 2: 化合物 c)

CAS登记号	结构式
10191-41-0	
128-37-0	
2082-79-3	
12643-61-0	
119-47-1	
35074-77-2	

CAS登记号	结构式
23128-74-7	
976-56-7	
65140-91-2	
36443-68-2	
85-60-9	
90498-90-1	

CAS登记号	结构式
1709-70-2	
1843-03-4	
G34137-09-2	
27676-62-6	
40601-76-1	
6683-19-8	

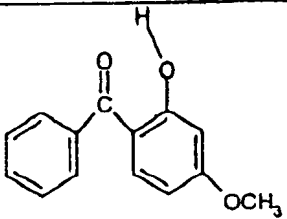
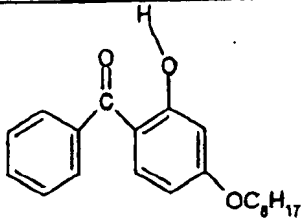
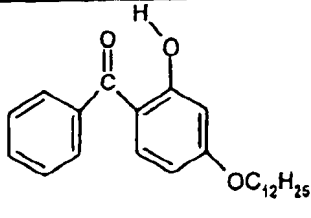
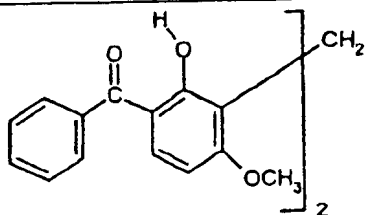
CAS登记号	结构式
32509-66-3	
31851-03-3	
96-69-5	
90-66-4	
110553-27-0	
41484-35-9	

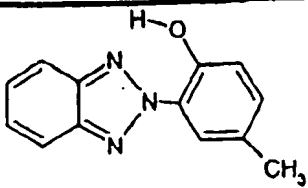
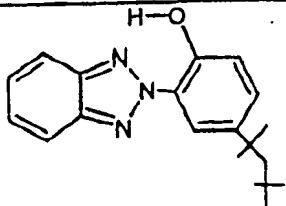
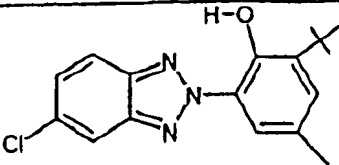
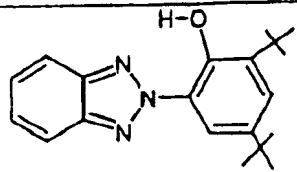
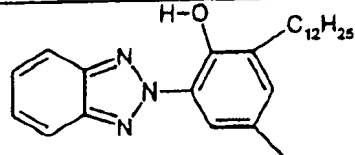
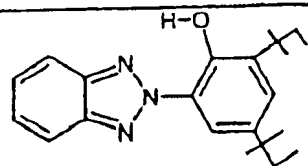
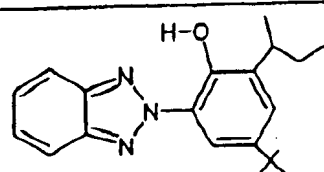
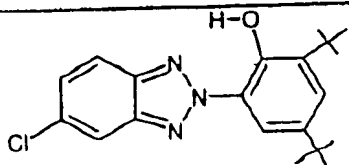
CAS登记号	结构式
991-84-4	
103-99-1	
63843-89-0	
4221-80-1	
67845-93-6	
61167-58-6	

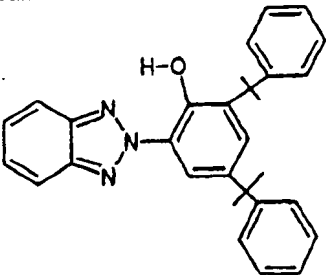
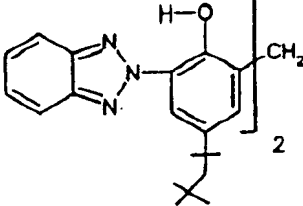
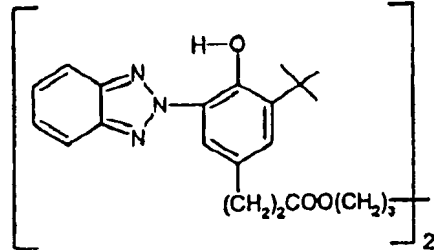
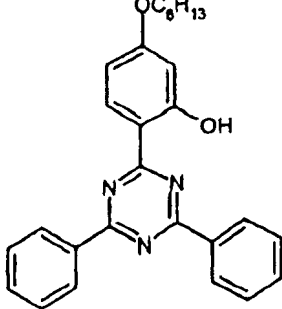
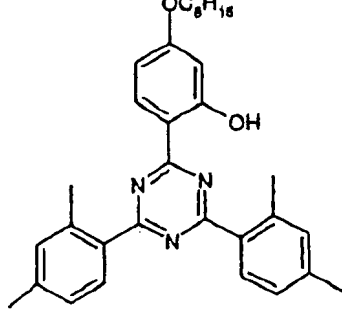
CAS登记号	结构式
128961-68-2	
135-88-6	
26780-96-1	
101-72-4	
90-30-2	
68411-46-1	
10081-67-1	
32687-78-8	

CAS登记号	结构式
70331-94-1	
6629-10-3	
26523-78-4	
31570-04-4	
26741-53-7	
80693-00-1	
140221-14-3	

CAS登记号	结构式
38613-77-3	
118337-09-0	
3806-34-6	
80410-33-9	
693-36-7	
123-28-4	

CAS登记号	结构式
16545-54-3	$\left[\text{H}_{29}\text{C}_{14}\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_2 \text{S}$
2500-88-1	$\left[\text{H}_{37}\text{C}_{18}-\text{S} \right]_2$
131-57-7	 Chemical structure of 1-(4-methoxyphenyl)ethan-1-one: A benzene ring with a carbonyl group (C=O) at position 1 and a methoxy group (OCH₃) at position 4. The carbonyl carbon is also bonded to a methyl group (CH₃).
1843-05-6	 Chemical structure of 1-(4-(nonyloxy)phenyl)ethan-1-one: A benzene ring with a carbonyl group (C=O) at position 1 and a nonyloxy group (OC₈H₁₇) at position 4. The carbonyl carbon is also bonded to a methyl group (CH₃).
2985-59-3	 Chemical structure of 1-(4-(dodecyloxy)phenyl)ethan-1-one: A benzene ring with a carbonyl group (C=O) at position 1 and a dodecyloxy group (OC₁₂H₂₅) at position 4. The carbonyl carbon is also bonded to a methyl group (CH₃).
43221-33-6	$\left[\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3)(\text{O}(\text{CH}_2)_3) \right]_2$
57472-50-1	 Chemical structure of 1-(4-methoxy-2-(methylene)phenyl)ethan-1-one: A benzene ring with a carbonyl group (C=O) at position 1, a methoxy group (OCH₃) at position 4, and a methylene group (CH₂) at position 2. The carbonyl carbon is also bonded to a methyl group (CH₃).

CAS登记号	结构式
2440-22-4	
3147-75-9	
3896-11-5	
3846-71-7	
23328-53-2	
25973-55-1	
36437-37-3	
3864-99-1	

CAS登记号	结构式
70321-86-7	
103597-45-1	
84268-08-6	
147315-50-2	
2725-22-6	

CAS登记号	结构式
23949-66-8	
35001-52-6	
7443-25-6	
106917-30-0	
41556-26-7	
65447-77-0	
78276-66-1	

CAS登记号	结构式
130277-45-1	

本发明的粘合剂组合物是通过使组分 A1) 与组分 A2)、A3)、A4)、A5)、a)、b) 和 c) 以任意的顺序，任选辅以有机溶剂进行反应获得的。
 5 为了该目的，可以采用现有技术中已知的 PUR 分散体制备的所有方法，例如乳化剂剪切力法、丙酮法、预聚物混合法、熔融乳化法、酮亚胺法和固体自发分散法或由它们衍生的方法。这些方法的综述见于
 “Methoden der Organischen Chemie” (Houben-Weyl, Erweiterungs- und Folgebände zur 4. Auflage, Band E20, H. Bartl
 10 und J. Falbe, Stuttgart, New York, Thieme 1987, 第 1617-1682 页)。

优选地，首先使 A1) 与组分 A2)、A5)、a) 和 b)，任选在催化剂存在下反应。然后将由此制备的预聚物溶于溶剂中，任选与组分 b) 和 / 或 c) 组合，然后加入组分 A3) 和 A4)。将这样获得并溶于溶剂中的
 15 亲水化的预聚物在进一步的步骤中通过加入水转化为水分散体或溶液。此外，还可以加入另外的组分 A3) 和 A4)。分散后，可以通过蒸馏除去所用的有机溶剂。

本发明的粘合剂组合物的固体含量为 10-70 重量%。优选 20-60 重量%的固体含量，特别优选 25-60 重量%，其有机溶剂的比例，基于
 20 总组合物计，优选低于 15 重量%并特别优选低于 5 重量%。

单独使用本发明的粘合剂组合物或与其它含水粘合剂组合使用以

制备涂料。这样的含水粘合剂可以由例如聚酯聚合物、聚丙烯酸酯聚合物、聚丁二烯聚合物、聚醋酸乙烯酯聚合物、聚环氧化物聚合物，或其它聚氨酯聚合物组成。还可以与可辐射固化的粘合剂组合，例如与 EP-A-0753531 中所描述的那些组合。

5 本发明还涉及含有本发明粘合剂组合物的涂料。

本发明进一步涉及涂料的制备方法，其特征在于采用本发明的粘合剂组合物。

可以向任何基材上施涂基于本发明组合物的涂料，例如基材为金属、木材、玻璃、玻璃纤维、碳纤维、石材、陶瓷矿物、混凝土、刚性和柔性的各种类型的塑料、纺织的和非纺织的织物、皮革、纸张、10 硬纤维、草和沥清，在涂布前还可以任选地提供常规底漆涂层。优选的基材为玻璃纤维、碳纤维、金属、织物和皮革。特别优选的基材是玻璃纤维。

本发明的粘合剂组合物可以直接使用或者与涂料技术中已知的辅助物质或添加剂组合使用，例如与用于涂料制备的非离子和/或阴离子增稠剂、填料、颜料、蜡、处理成分 (Griffmitteln)、染料、溶剂、均化剂和交联剂组合使用。15

还可以在施用前加入交联剂。亲水或亲水化的多异氰酸酯交联剂优选适用于此用途。

20 可以通过已知的方法施用涂料，例如通过刷涂、倾涂、刮刀涂布、喷涂、辊涂或浸涂。可以在室温或高温下干燥涂层膜，但也可以通过在高达 200℃ 下烘焙。

本发明的粘合剂组合物是可以贮存和运输的并可以在任何以后的时间进行加工。根据所选择的聚氨酯的化学组成，可以获得各种性能的涂料。即，可以获得柔软的粘性涂层和具有最硬如玻璃的热固性塑料的不同硬度的热塑性和弹性产品。这样，本发明的粘合剂组合物还可以用做粘合剂，但优选用于玻璃纤维胶料中。25

本发明的粘合剂组合物可以单独地用于胶料中或优选与其它粘合剂组合使用，其它粘合剂例如聚丙烯酸酯分散体、聚氨酯-聚丙烯酸酯杂合分散体、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，还可以与交联剂组合，如与封端的多异氰酸酯（交联剂）和氨基交联树脂，例如蜜胺树脂组合。30

为制备胶料，本发明的粘合剂组合物用做粘合剂组分并可以含有其它组分，如乳化剂、其它的成膜树脂、助粘剂、润滑剂和辅助物质，如湿润剂或抗静电剂。助粘剂、润滑剂和辅助物质、胶料的制备方法和向玻璃纤维施胶的方法以及随后的玻璃纤维的加工是已知的并描述于例如 K. L. Loewenstein, “连续玻璃纤维的生产技术”, Elsevier Scientific Publishing Corp., Amsterdam, London, New York, 1983 中。

本发明还涉及用含有本发明粘合剂组合物的胶料施胶的玻璃纤维。

已知用于玻璃纤维制造的玻璃类型，如 E、A、C 和 S 玻璃和玻璃纤维制造商的其它本身已知的产品都适用于施胶的玻璃纤维。在所述的用于生产连续玻璃纤维的玻璃类型中，E 玻璃纤维，由于其不含碱金属、具有高拉伸强度和高弹性模量，是增强塑料最重要的。

热塑性和可固化(duromere)聚合物均可用做基体聚合物。

实施例：

所用的化合物：

二氨基磺酸盐：

$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ (在水中 45% 的浓度)

热致发黄的测定：

以 $120\ \mu\text{m}$ 的湿层厚度将下列的交联剂组合物施涂到涂覆了商购白色底漆(例如购自 Spies & Hecker)的测试板上。将测试板在室温干燥 30 分钟，然后在 170°C 在干燥箱中烘烤 30 分钟。然后，按 CIELAB 法进行颜色测量。测得的正 b^* 值越高，交联剂组合物涂层的变色越黄。

实施例 1：对比例

玻璃纤维胶料领域中现有技术的 PUR 分散体

Baybond[®]PUR 401 (固体含量为 40% 且平均颗粒尺寸为 100-300nm 的阴离子-非离子 PUR 分散体, Bayer AG, Lerverkusen, DE)

实施例 2：对比例

将 1377.0 克聚酯 PE 170 HN (Bayer AG, Lerverkusen, DE, 聚

酯多元醇, OHZ=66, 分子量为 1700)、66.8 克聚醚 LB 25 (Bayer AG, Lerverkusen, DE, 基于环氧乙烷/环氧丙烷且平均分子量为 2250 (OHZ=25) 的单官能聚醚) 和 0.1 克 Desmorapid® Z (Bayer AG, Lerverkusen, DE) 加热到 65℃。然后, 在 65℃ 用时 5 分钟加入 499.5 克异佛尔酮二异氰酸酯和 343.1 克丙酮的混合物, 在回流下搅拌直至达到理论的 NCO 值。在 50℃ 将制备好的预聚物溶解于 1760.4 克丙酮中, 然后在 10 分钟内计量入 47.3 克己二酸二酰肼、9.0 克胍水合物、21.4 克异佛尔酮二胺和 419.0 克水形成的溶液。在加入 189.9 克二氨基磺酸盐后, 继续搅拌 15 分钟并通过在 20 分钟内加入 2628.1 克水来实施分散。接下来在真空下通过蒸馏除去溶剂, 获得了固体含量为 40.5% 的可稳定贮存分散体。

实施例 3: 对比例

将 1496.0 克聚酯 PE 170 HN (Bayer AG, Lerverkusen, DE, 聚酯多元醇, OHZ=66, 分子量为 1700)、54.0 克聚醚 LB 25 (Bayer AG, Lerverkusen, DE, 基于环氧乙烷/环氧丙烷且平均分子量为 2250 (OHZ=25) 的单官能聚醚) 和 0.1 克 Desmorapid® Z (Bayer AG, Lerverkusen, DE) 加热到 65℃。然后, 在 65℃ 用时 5 分钟加入 444.4 克异佛尔酮二异氰酸酯和 352.0 克丙酮的混合物, 在回流下搅拌直至达到理论的 NCO 值。在 50℃ 将制备好的预聚物溶解于 16.0 克 Irganox® 245 (Ciba Spezialitäten GmbH, Lampertheim, DE) 和 16.0 克 Tinuvin® 770 DF (Ciba Spezialitäten GmbH, Lampertheim, DE) 和 1671.1 克丙酮的溶液中, 然后在 10 分钟内计量入 9.0 克胍水合物、19.0 克异佛尔酮二胺和 121.6 克水形成的溶液。在加入 168.8 克二氨基磺酸盐后, 继续搅拌 15 分钟并通过在 20 分钟内加入 2971.9 克水来实施分散。接下来在真空下通过蒸馏除去溶剂, 获得了固体含量为 40.4% 的可稳定贮存分散体。

实施例 4: 根据本发明

将 1377.0 克聚酯 PE 170 HN (Bayer AG, Lerverkusen, DE, 聚酯多元醇, OHZ=66, 分子量为 1700)、60.8 克聚醚 LB 25 (Bayer AG, Lerverkusen, DE, 基于环氧乙烷/环氧丙烷且平均分子量为 2250

(OHZ=25)的单官能聚醚)、44.6克上述由1 mol 胍水合物与2 mol 碳酸亚丙酯得到的分子量为236的式VII的胍加合物,和0.1克 Desmorapid[®] Z (Bayer AG, Lerverkusen, DE)加热到65℃。然后,在65℃用时5分钟加入499.5克异佛尔酮二异氰酸酯和349.8克丙酮的混合物,在回流下搅拌直至达到理论的NCO值。在50℃,通过加入1880.0克丙酮、11.2克 Irganox[®] 245 (Ciba Spezialitäten GmbH, Lampertheim, DE)和11.2克 Tinuvin[®] 770 DF (Ciba Spezialitäten GmbH, Lampertheim, DE)的溶液将制备好的预聚物溶解;然后在10分钟内计量入7.8克己二酸二酰肼、9.0克胍水合物、21.4克异佛尔酮二胺和136.6克水形成的溶液。在加入189.9克二氨基磺酸盐后,继续搅拌15分钟并通过在20分钟内加入2942.7克水来实施分散。接下来在真空下通过蒸馏除去溶剂,获得了固体含量为40.8%的可稳定贮存的分散体。

15 表 3

	实施例 1 Baybond [®] PU 401 (对比例, 现有技术)	实施例 2 (对比例)	实施例 3 (对比例)	实施例 4 (根据本发明)
固体含量[%]	40%	40.5	40.4	40.8
平均颗粒尺寸 [nm]	100-300 nm	161.0	165.5	162.7
式 VII 化合物	-	-	-	X
Tinuvin 770 DF	-	-	X	X
己二酸二酰肼	-	X	-	X
CIE/LAB b*值	1.3	0.5	0.9	0.0

20 表 3 中所示结果表明本发明实施例 4 的 PUR 分散体与现有技术的 PUR 分散体(实施例 1)和常规方式稳定化的 PUR 分散体(实施例 2 和 3)相比,显示出显著较轻的发黄现象。