[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 200380102518.6

[51] Int. Cl.
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100564419C

[51] Int. Cl. (续)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
[22] 申请日 2003.10.28
[21] 申请号 200380102518.6
[30] 优先权
[32] 2002.10.31 [33] US [31] 60/422,552
[86] 国际申请 PCT/US2003/034196 2003.10.28
[87] 国际公布 WO2004/041890 英 2004.5.21
[85] 进入国家阶段日期 2005.4.29
[73] 专利权人 陶氏环球技术公司
地址 美国密歇根州
[72] 发明人 J·N·阿伊罗普洛斯 P·福利
D·巴塔查尔吉 B·埃德姆
[56] 参考文献
CN1351619A 2002.5.29
US5221710A 1993.6.22
EP1044998A 2000.10.18
US5539021A 1996.7.23
JP3149214A 1991.6.25
EP1173496A 2002.1.23
US3830785A 1974.8.20
US4237264A 1980.12.1
审查员 朱 宁
[74] 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司
代理人 程 伟

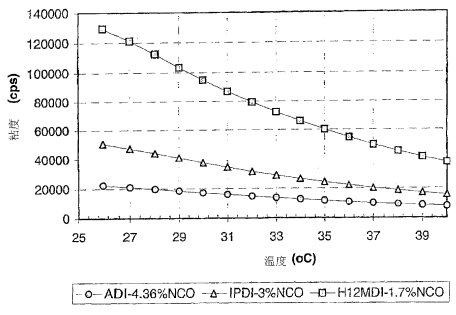
权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 2 页

[54] 发明名称

聚氨酯分散体及从其制备的制品

[57] 摘要

本发明涉及聚氨酯分散体和从其生产的产物，其中分散体包含从如下物质的反应生产的聚氨酯预聚物：过量多异氰酸酯与异氰酸酯反应性分子，其中多异氰酸酯是双(异氰酸甲酯基)环己烷。优选异氰酸酯包括(i)反式－1，4－双(异氰酸甲酯基)环己烷或(ii)两种或多种顺式－1，3－双(异氰酸甲酯基)环己烷，反式－1，3－双(异氰酸甲酯基)环己烷，反式－1，3－双(异氰酸甲酯基)环己烷，顺式－1，4－双(异氰酸甲酯基)环己烷和反式－1，4－双(异氰酸甲酯基)环己烷的异构体混合物，条件是该异构体混合物包括至少约 5wt% 该反式－1，4双(异氰酸甲酯基)环己烷。



1．一种聚氨酯分散体，其中该分散体包括由多异氰酸酯和含有活性氢部分的分子反应制备的聚氨酯预聚物，其中相对于氢反应性部分存在化学计量过量的 NCO 基团，其中多异氰酸酯包括双(异氰酸甲酯基)环己烷化合物。

2.根据权利要求 1 所述的分散体，其中多异氰酸酯包括(i)反式-1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷或(ii)两种或多种顺式-1,3-双(异氰酸甲酯基)环己烷，反式-1,3-双(异氰酸甲酯基)环己烷，顺式-1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷和反式-1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷的异构体混合物，条件是该异构体混合物包括至少 5 重量%该反式-1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷。

3．根据权利要求 2 所述的分散体，其中聚氨酯分散在含水介质中。

4．根据权利要求 3 所述的分散体，其中含水介质包含少于 5%残余有机溶剂。

5．根据权利要求 1 所述的分散体，其中含有活性氢部分的分子是重均分子量为 300 到 10,000 和平均官能度为 1.8 到 4.5 的多元醇或多元醇共混物。

6．根据权利要求 5 所述的分散体，其中多元醇是选自聚酯、聚醚、聚内酯、聚碳酸酯或其共混物的脂族或芳族多元醇。

7．根据权利要求 1 所述的分散体，其中分散体包含多元胺扩链剂。

8．根据权利要求 7 所述的分散体，其中扩链剂选自哌嗪、乙二胺或双(氨基甲基)环己烷。

9．根据权利要求 1 所述的分散体，其中分散体包含 30 到 75wt%固体。

10．根据权利要求 1 所述的分散体，其中分散体包含阴离子型、非离子型、阳离子型或两性离子型外部表面活性剂。

11．根据权利要求 1 所述的分散体，其中通过内部表面活性剂稳定分散体。

12．根据权利要求 1 所述的分散体，其中分散体进一步包括扩链剂。

13．根据权利要求 2 所述的分散体，其中多异氰酸酯包含 0.1 到 20 重量%至少一种双(异氰酸甲酯基)环己烷以外的多异氰酸酯。

14．一种生产聚氨酯分散体的方法，其包括使多异氰酸酯和含有活性氢部分的分子的混合物，非必要地扩链剂进行反应，其中多异氰酸酯包括双(异氰酸甲酯基)环己烷化合物。

15．根据权利要求 14 所述的方法，包括进一步添加表面活性剂。

16．从权利要求 1 的分散体生产的涂料、膜、弹性体或微孔泡沫。

17．从权利要求 1 的分散体生产的紫外或光稳定涂料、膜或弹性体。

聚氨酯分散体及从其制备的制品

本发明涉及基于某些脂环族二异氰酸酯，例如 1,3-和 1,4-双(异氰酸甲酯基（isocyanatomethyl）)环己烷的聚氨酯分散体，该脂环族二异氰酸酯已经与一种或多种低聚物多元醇和一种或多种扩链剂共聚，本发明还涉及从其生产的制品。

可以配制聚氨酯分散体以得到用于很多种应用的聚合物。它们由聚氨酯或聚(氨基甲酸酯-脲)聚合物组成，该聚合物分散在溶剂、水或其各种结合物中。这些分散体是不含有未反应异氰酸酯基团的环境友好材料，以及较好地选择对于许多不同应用的适应聚合物的配制剂。

聚氨酯的独特化学性能意味着可以通过仔细选择使用的单体的类型和相对比例而使性能大变化。聚氨酯聚合物在各种聚合物硬度中可利用，可以容易地与其它水溶性聚合物共混以优化最终性能，应用性能和成本。

一方面，由于应用方法，涂料应用一般要求能够短时间承受高温的坚韧，耐用聚合物。相反地，密封剂一般要求特征为具有良好耐磨性、韧性、强度、延伸性、低温柔韧性、耐化学品和耐油性和其它化学和物理性能的更弹性聚合物。在任一种情况下，获得的机械和化学因素每种的水平依赖于组成任何特定聚氨酯的组分或构造嵌段的固有性能。

具体地，原始设备制造商(OEM)配制聚合物以保护抗冲击性，还提供高光泽、耐用的涂饰（finish）。此外，典型地在相对高温度(约 93℃和更高)下焙烧 OEM 汽车涂料以在合理短时间内固化组合物。因此聚合物必须展示合理水平的温度稳定性。由于这些原因，分散体配制剂通常包含低分子量，高度官能化的树脂，该树脂与多异氰酸酯交联剂反应以形成具有优异耐用性，韧性，和耐溶剂性的聚氨酯涂料。或者，

将汽车整修涂料配制为热塑性组合物或在相对低温度下固化的热固性组合物。这是由于被整修汽车的许多塑料组分不能承受高温焙烧，并由于许多使用油漆的碰撞修复商店不具有足够大的设备以在汽车上焙烧末道漆。因此，整修涂料必须提供相同水平的保护、光泽和耐用性，但必须可以在更低的温度下固化。

在密封剂或弹性体应用中，聚合物应当展示高水平的延性和弹性体性能，必须能够在宽温度范围内操作。覆盖多种基材的涂料和密封剂必须能够处理各自水平的热膨胀或收缩，而不产生裂缝或从邻近的基材分离。为此原因，分散体配制剂通常包含高分子量，低官能树脂，该树脂与多异氰酸酯交联剂反应以形成具有优异耐用性，韧性，和耐溶剂性的聚氨酯聚合物。

在其中聚氨酯产物，特别是弹性体用于产物涂层或外表面的某些应用中，可能需要此聚氨酯层保持透明。根据多异氰酸酯的化学特性，存在较少的市售多异氰酸酯，该多异氰酸酯当与市售多元醇和扩链剂结合时，得到具有不变黄和具有良好耐候性的良好质量聚氨酯。

因此需要具有改进机械和/或化学特性的聚氨酯和/或由如下多异氰酸酯制造的聚氨酯：该多异氰酸酯具有更低的挥发性和/或增加的异氰酸酯官能度对多异氰酸酯分子量比例。非常所需的聚氨酯是基于如下组分的那些：该组分得到具有良好机械和化学特性，不变黄特性，良好耐太阳光性，良好耐候性，透明的聚合物，并且可以采用环境友好和成本有效的方式获得这些性能。

本发明是包括如下物质的混合物的聚氨酯分散体：多异氰酸酯和含有活性氢部分的分子，非必要地扩链剂和/或表面活性剂，其中多异氰酸酯（polyisocyanate）包括双(异氰酸甲酯基)环己烷化合物。

在另一方面本发明是包括如下物质的混合物的聚氨酯分散体：多异氰酸酯（polyisocyante）和含有活性氢部分的分子，非必要地扩链剂和/或表面活性剂，其中多异氰酸酯包括(i)反式-1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷或(ii)两种或多种顺式-1,3-双(异氰酸甲酯基)环己烷，反式-1,3-双(异氰酸甲酯基)环己烷，顺式-1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷和反式

-1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷的异构体混合物，条件是该异构体混合物包括至少约 5wt%（重量%）该反式-1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷。

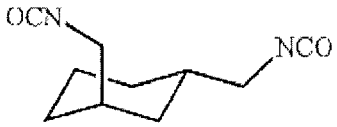
另一方面，本发明涉及从上述分散体制备的聚氨酯产物的生产。

本发明涉及聚氨酯分散体和从其生产的产物，其中分散体包含从过量多异氰酸酯与异氰酸醌反应性分子的反应生产的聚氨酯预聚物，其中多异氰酸酯是双(异氰酸甲酯基)环己烷。优选异氰酸酯包括(i)反式-1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷或(ii)两种或多种顺式-1,3-双(异氰酸甲酯基)环己烷，反式-1,3-双(异氰酸甲酯基)环己烷，顺式-1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷和反式-1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷的异构体混合物，条件是该异构体混合物包括至少约 5wt%该反式-1,4 双(异氰酸甲酯基)环己烷。尽管聚氨酯预聚物可以在分散之后保持一些异氰酸酯反应性一些时间，对于本发明的目的，聚氨酯预聚物分散体应当考虑为完全反应的聚氨酯聚合物分散体。同样对于本发明的目的，聚氨酯预聚物或聚氨酯聚合物可包括其它类型的结构，例如脲基团。

与从典型市售多异氰酸酯制备的聚氨酯相比，从本发明分散体生产的聚氨酯聚合物具有优异的强度特性，耐高温性和良好的低温柔韧性和包括耐太阳光性的优异耐候特性。

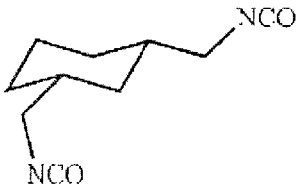
用于本发明实施的聚氨酯预聚物由活性氢化合物与任何数量异氰酸酯的反应制备，使得相对氢反应性部分存在化学计量过量的 NCO 基团，氢反应性部分例如-OH、胺或-SH 基团。用于本发明实施的预聚物中异氰酸酯官能度存在量可以为约 0.2wt%到约 20wt%。合适预聚物的分子量可以为约 300 到约 10,000。生产 NCO 封端预聚物的过程是本领域公知的。

用于本发明的脂环族二异氰酸酯包括(i)反式-l,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷或(ii)两种或多种顺式-1,3-双(异氰酸甲酯基)环己烷，反式-1,3-双(异氰酸甲酯基)环己烷，顺式-1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷和反式-1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷的异构体混合物，条件是该异构体混合物包括至少约 5wt%该反式-1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷。优选的脂环族二异氰酸酯由如下结构式 I-IV 表示：



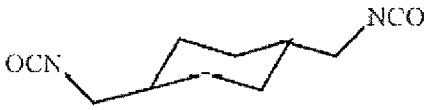
反式-1,3-双(异氰酸甲酯基)-环己烷

结构式 I



顺式-1,3-双(异氰酸甲酯基)-环己烷

结构式 II



反式-1,4-双(异氰酸甲酯基)-环己烷

结构式 III



顺式-1,4-双(异氰酸甲酯基)-环己烷

结构式 IV

这些脂环族二异氰酸酯可以用于混合物，例如从如下方式制造：丁二烯和丙烯腈的第尔斯-阿尔德（Diels-Alder）反应，随后加氢甲酰基化，然后还原胺化以形成胺，即顺式-1,3-双(氨基甲基)-环己烷，反式-1,3-双(氨基甲基)环己烷，顺式-1,4 -双(氨基甲基)-环己烷和反式-1,4双(氨基甲基)-环己烷环己烷，随后与光气反应以形成脂环族二异氰酸酯混合物。环己烷-双(氨基甲基)的制备描述于 U. S.专利 6,252。

非必要地，少量的其它多官能异氰酸酯可用于反应混合物。这样

异氰酸酯的说明性例子是 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯、4.4'亚苯基二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、间和对亚苯基二异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、双(2-异氰酸酯基(isocyanato))富马酸酯、4,4'-二环己烷甲基二异氰酸酯、1,5-四氢亚萘基二异氰酸酯、和异佛尔酮二异氰酸酯。少量其它多官能异氰酸酯可以为用于配制剂的总多官能异氰酸酯重量的约 0.1wt%到约 30wt%或更多，优选约 0wt%到 20wt%，更优选 0wt%到 10wt%（percent percent by weight）。

本发明的聚氨酯预聚物组合物包含约 1 到 15wt%未反应的 NCO，优选约 2 到 10wt%NCO，更优选 2 到 8wt%NCO。

用于本发明的多元醇是包含两个或多个异氰酸酯反应性基团的化合物，通常是活性氢基团，如-OH、伯胺或仲胺、和-SH。合适多元醇的代表性物质是一般已知的并且描述于公开文献如 High Polymers,Vol. XVI; " polyurethanes，chemistry and technoogy（聚氨酯，化学和技术）"，Saunders 和 Frisch，Interscience Publishers，纽约，Vol.I, pp. 32-42，44-54 (1962)和 Vol II. Pp. 5-6,198-199 (1964); Organic Polymer Chemistry（有机聚合物化学），K. J. Saunders，Chapman 和 Hall，伦敦，pp. 323-325 (1973)；和 developments in polyurethanes（聚氨酯的进展）,Vol. I，J. M. Burst，ed.，Applied Science Publishers，pp. 1-76 (1978)。合适的多元醇代表性例子包括聚酯、聚内酯、聚醚、聚烯烃、聚碳酸酯多元醇，和各种其它多元醇。

聚酯多元醇的说明性例子是聚(亚烷基链烷二酸酯)二醇，它通过常规酯化方法相对于链烷二酸（alkanedioic acid）使用摩尔过量的脂族二醇而制备。可用于制备聚酯的二醇的说明性例子是乙二醇、二甘醇、丙二醇、双丙甘醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和其它丁二醇、1,5-戊二醇和其它戊二醇、己二醇、癸二醇和十二烷二醇。优选脂族二醇包含 2 到 8 个碳原子。可用于制备聚酯的二元酸的说明性例子是马来酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、2-甲基-1,6-己酸、庚二酸、辛二酸、和十二烷二酸。优选链烷二酸包含 4 到 12 个碳原子。聚酯多元醇的说明性例子是聚(己二醇己二酸酯（adipate））、聚(丁二醇己二酸酯)、聚(乙二醇己二酸酯)、聚(二甘醇己二酸酯)、聚(己二醇草酸酯（oxalate））、和聚(乙二醇癸二酸酯（sebecate））。

用于本发明实施的聚内酯多元醇本质上是二或三或四羟基的。这样的多元醇由内酯单体与具有含活性氢基团的引发剂的反应制备，内酯单体的说明性例子是δ-戊内酯、ε-己内酯、和ε-甲基-ε-己内酯、ξ-庚醇内酯（enantholactone），具有含活性氢基团的引发剂的说明性例子是乙二醇、二甘醇、 丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、和三羟甲基丙烷。这样多元醇的生产是本领域已知的，例如参见美国专利 Nos.3,169,945，3,248,417，3,021,309 到 3,021,317。优选的内酯多元醇是称为聚己内酯多元醇的二、三和四羟基官能ε-己内酯多元醇。

聚醚多元醇包括由合适开始分子与烯化氧的烷氧基化作用获得的那些；其中烯化氧如乙烯、丙烯、丁烯氧化物、或其混合物。引发剂分子的例子包括水、氨、苯胺或多元醇如分子量为 62 到 399 的二元醇，特别是链烷多元醇如乙二醇、丙二醇、六亚甲基二醇、甘油、三羟甲基丙烷或三羟甲基乙烷、或包含醚基团的低分子量醇如二甘醇、三甘醇、双丙甘醇或三丙二醇。其它通常使用的引发剂包括季戊四醇、木糖醇、阿糖醇、山梨醇、和甘露糖醇。优选使用包括聚(氧化丙烯-氧化乙烯)多元醇的聚(氧化丙烯)多元醇。优选氧化乙烯含量应当构成多元醇总重量的小于约 40wt%和优选小于约 25wt%。可以沿聚合物链采用任何方式引入环氧乙烷，换句话说意思是表示环氧乙烷可以在内部嵌段中作为端嵌段引入，可以沿聚合物链无规分布，或可以在末端氧化乙烯-氧化丙烯嵌段中无规分布。这些多元醇是由常规方法制备的常规材料。

其它聚醚多元醇包括也称为聚(氧四亚甲基)二醇的聚(四氢呋喃)多元醇，它市购为二元醇。这些多元醇从四氢呋喃的阳离子开环并由水终止而制备，如在 Dreyfuss,P. 和 M. P. Dreyfuss,Adv. Chem. Series,91,335(1969)中所述。

包含羟基的聚碳酸酯包括自身已知的那些，例如从如下物质的反应获得的产物：二元醇如丙二醇 -(1,3)、丁二醇-(1,4)和/或己二醇-(1,6)、二甘醇、三甘醇或四亚乙基二醇与二芳基碳酸酯，例如二苯基碳酸酯或光气。

适用于本发明的各种其它多元醇的说明性例子是苯乙烯/烯丙醇共聚物、二羟甲基二环戊二烯的烷氧基化加合物、氯乙烯/醋酸乙烯酯/

乙烯醇共聚物、氯乙烯/醋酸乙烯酯/丙烯酸羟丙酯共聚物、丙烯酸 2-羟乙酯，丙烯酸乙酯和/或丙烯酸丁酯或丙烯酸 2-乙基己酯的共聚物、丙烯酸羟丙酯，丙烯酸乙酯和/或丙烯酸丁酯或丙烯酸 2-乙基己酯的共聚物。

一般情况下为用于本发明，羟基封端的多元醇的数均分子量为 200 到 10,000。优选多元醇的分子量为 300 到 7,500。更优选多元醇的数均分子量为 400 到 5,000。根据生产多元醇的引发剂，多元醇的官能度为 1.5 到 8。优选多元醇的官能度为 2 到 4。为根据本发明的分散体生产弹性体，优选使用多元醇或多元醇的共混物使得多元醇或共混物的公称官能度等于或小于 3。

或者，分散体包含低分子量含活性氢聚氧化烯二醇，它用于增加预聚物中脲或尿烷键的数目。这依次改进弹性体的机械性能(极限拉伸强度，应力@100%伸长率，模量和极限伸长率)。当存在时，一直到约 20wt%聚氨酯分散体可包含这样的聚氧化烯二醇。合适的聚氧化烯二醇包括二甘醇(DEG)、双丙甘醇(DPG)、和重均分子量小于约 500 的聚氧丙烯二醇。当采用时，低分子量含活性氢聚氧化烯二醇在分散体中的存在数量为 0.1 到约 10，优选约 2 到约 6wt%。

本发明包括扩链剂或交联剂。通过扩链剂与聚氨酯预聚物中的异氰酸酯官能度的反应，即扩链聚氨酯预聚物，扩链剂用于构造聚氨酯预聚物的分子量。合适的扩链剂或交联剂典型地是低当量含活性氢化合物，该化合物每个分子含有约 2 个或更多活性氢基团。扩链剂典型地含有 2 个或更多活性氢基团而交联剂含有 3 个或更多活性氢基团。活性氢基团可以是羟基、巯基（mercaptyl）、或氨基。可以将胺扩链剂封闭、包覆、或使其反应性变差。其它材料，特别是水可用于延伸链长，因此可以作为用于本发明目的的扩链剂。

扩链剂可以是脂族、脂环族、或芳族的，例示为三元醇、四元醇、二元胺、三元胺、和氨基醇。胺扩链剂的说明性例子包括 N-甲基乙醇胺、N-甲基异丙胺、4-氨基环己醇、1,2-二氨基乙烷（diaminotheane）、1,3-二氨基丙烷、己基亚甲基二胺、亚甲基双(氨基环己烷)、异佛尔酮二胺、1,3-或 1,4-双(氨基甲基)环己烷或其共混物、二亚乙基三胺、甲苯-2,4-二胺、和甲苯-1,6-二胺。

由于在水相中它们与异氰酸酯快速反应，优选的扩链剂是多元醇胺。特别优选扩链剂选自胺封端的聚醚，例如购自 Huntsman Chemical Company 的 JEFFAMINE D-400、氨基乙基哌嗪、2-甲基哌嗪、1,5-二氨基-3-甲基-戊烷、异佛尔酮二胺、双(氨基甲基)环己烷及其异构体、乙二胺、二亚乙基三胺、氨基乙基乙醇胺、三亚乙基四胺、三亚乙基五胺、乙醇胺、以它的任何立体异构体形式的赖氨酸及其盐、己二胺、肼和哌嗪。在一个实施方案中，扩链剂是用于制备预聚物的异氰酸酯的相应胺。

可以改性扩链剂以具有侧官能度以进一步提供交联剂，阻燃或其它所需的性能。合适的侧基包括羧酸、磷酸酯、卤化等。

在本发明的实施中，采用足够的数量扩链剂与预聚物中存在的约 0 到约 100%异氰酸酯官能度反应，基于与一当量扩链剂反应的一当量异氰酸酯。剩余的异氰酸酯与水反应完。优选扩链剂存在的数量可以与 20 到约 98 的异氰酸酯官能度反应，也可以是与 20 到 75%异氰酸酯反应的数量。可使水用作扩链剂与存在的一些或所有异氰酸酯官能度反应。催化剂可非必要地用于促进扩链剂和异氰酸酯之间的反应。当本发明的扩链剂含有多于两个活性氢基团时，则它们也可并行地用作交联剂。

根据具体聚合物应用要求的性能标准，多元醇对硬链段的相对数量可以为 10 到 60 wt%硬链段，优选 10 到 50 wt%的重量比。硬链段是需要与扩链剂反应的多异氰酸酯克数加扩链剂克数除以聚氨酯总重量的重量比。

获得的聚氨酯的不同之处在于它们根据选择的化学组成的性能和尿烷基团的含量。因此可以获得软，粘性组合物，硬度变化一直到玻璃硬膜塑料(glasshard duroplasts)的热塑性和弹性体产物。产物的亲水性也可以在某些极限内变化。弹性产物可在升高的温度下，例如在约 100 到 280℃下热塑性加工，条件是它们不化学交联。

表面活性剂可用于制备本发明的稳定分散体，和/或用于制备稳定的泡沫。用于制备稳定分散体的表面活性剂在本发明的实施中是非必要的，可以是阳离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂、两性离子型或非离子型表面活性剂。阴离子表面活性剂的例子包括磺酸盐、羧

酸盐、和磷酸盐。阳离子表面活性剂的例子包括季铵类。非离子表面活性剂的例子包括含有环氧乙烷的嵌段共聚物和硅氧烷表面活性剂。用于本发明实施的表面活性剂可以是外部表面活性剂或内部表面活性剂。外部表面活性剂是在分散体制备期间不化学反应入聚合物的表面活性剂。在此使用的外部表面活性剂的例子包括十二烷基苯磺酸盐、和月桂基磺酸盐。内部表面活性剂是在分散体制备期间化学反应入聚合物的表面活性剂。在此使用的内部表面活性剂的例子包括 2,2-二羟甲基丙酸及其盐、季铵化铵盐、和亲水性物质，如聚环氧乙烷多元醇。在本发明配制剂中包括的表面活性剂数量可以为约 0.01 到约 8 份每 100 重量份聚氨酯组分。

用于制备稳定泡沫的表面活性剂在此称为泡沫稳定剂。除以上所述的表面活性剂以外，泡沫稳定剂可包括，例如硫酸盐、琥珀酰胺酸盐、和磺化琥珀酰胺酸盐。制备聚氨酯泡沫领域的技术人员已知的任何泡沫稳定剂可用于本发明。

一般情况下，制备聚氨酯分散体领域的技术人员已知的任何方法可用于本发明的实施以制备本发明的聚氨酯分散体材料。在此定义的合适的贮存稳定聚氨酯分散体是平均颗粒大小小于约 5 微米的任何聚氨酯分散体。优选颗粒大小为 0.1 到 1 微米。不是贮存稳定的聚氨酯分散体的平均颗粒大小大于 5 微米。例如，可以通过混合聚氨酯预聚物与水并使用混合器在水中分散预聚物制备合适的分散体。或者，可以通过将预聚物与水一起加入静态混合装置中，在静态混合器中分散水和预聚物制备合适的分散体。制备聚氨酯含水分散体的连续方法是已知的，可用于本发明的实施。例如，U.S.Pat. Nos.: 4,857,565，4,742,095，4,879,322，3,437,624，5,037,864，5,221,710，4,237,264，和 4,092,286 都描述了用于制备聚氨酯分散体的连续方法。此外，可以由连续方法制备具有高内相比的聚氨酯分散体，如在 U. S. Pat. No. 5,539,021 中所述。

本发明的聚氨酯分散体也可以在溶剂或水/溶剂混合物中生产，参见例如 U. S.专利 3,479,310 和 4,858,565。一般情况下溶剂在正常压力下的沸点低于 100℃，优选对异氰酸酯基团是惰性的。这样溶剂的例子是甲苯、乙酸乙酯、丙酮、N-甲基吡咯烷酮（methylpyrollidone）、甲

乙酮、乙醚、四氢呋喃、乙酸甲酯、乙腈、氯仿、二氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷或四氯乙烷。当使用溶剂时，优选使用水混溶溶剂，特别是丙酮。

其它类型的含水分散体可以与本发明的聚氨酯分散体结合使用。用于与本发明聚氨酯分散体共混的合适分散体包括：苯乙烯-丁二烯分散体、苯乙烯-丁二烯-偏二氯乙烯分散体、苯乙烯-丙烯酸烷基酯分散体、乙烯醋酸乙烯酯分散体、聚氯丙烯胶乳、聚乙烯共聚物胶乳、乙烯苯乙烯共聚物胶乳、聚氯乙烯胶乳、或丙烯酸类分散体、类似化合物、及其混合物。

一般情况下分散体包含 5 到 80wt%固体。优选分散体包含 10 到 75wt%固体。更优选，分散体包含 30 到 70wt%固体。

本发明非必要地包括增稠剂。增稠剂可用于本发明以增加低粘度聚氨酯分散体的粘度。适用于本发明实施的增稠剂可以本领域已知的任何种类。例如，合适的增稠剂包括 ALCOGUM™ VEP-II (Alco Chemical Corporation 的商标)和 PARAGUM™ 241(Para-Chem Southern,Inc.的商标)。可以采用制备所需粘度的化合物所必需的任何数量使用增稠剂。

本发明可包括其它非必要的组分。例如，本发明的配制剂可包括表面活性剂，起泡剂，分散剂，增稠剂，阻燃剂，颜料，抗静电剂，增强纤维，抗氧剂，防腐剂，杀虫剂，和酸清除剂。合适起泡剂的例子包括：气体和/或气体混合物，例如空气、二氧化碳、氮气、氩气、和氦气。尽管对于本发明的目的是非必要的，一些组分对于在制造工艺期间和之后的产物稳定性是非常有利的。例如，在本发明的实施中包括抗氧剂、杀虫剂、和防腐剂是非常有利的。

优选在本发明的实施中使用气体作为起泡剂。特别优选使用空气作为起泡剂。典型地将气体机械引入液体以形成泡沫而引入起泡剂，即机械起泡。在制备起泡聚氨酯衬垫中，优选混合所有的组分和然后将气体共混入混合物，使用设备如 OAKES 或 FIRESTONE 起泡机。

当需要从本发明的聚氨酯分散体生产膜时，可以使用从分散体制备膜的领域技术人员已知的任何其它添加剂，只要它们的存在不太劣化膜的性能使得膜不再适于所需的目的。这样的添加剂可以采用已知

有用的任何方式引入膜，该方式包括，但不限于，在预聚物配制剂中包括和在用于制备分散体的水中包括。例如二氧化钛用于着色本发明的膜。其它有用的添加剂包括碳酸钙、氧化硅、消泡剂、杀虫剂、碳粒子。本发明的具体实施方案提供由二氧化钛、炭黑或其它合适颜料着色的膜，以使它们对紫外辐射是不透明的。

催化剂在本发明的实施中是非必要的。适用于制备本发明聚氨酯和聚氨酯预聚物的催化剂包括叔胺、和有机金属化合物、类似化合物及其混合物。例如，合适的催化剂包括二-正丁基锡双(巯基乙酸异辛基酯)、二月桂酸二甲基锡、二月桂酸二丁基锡、硫化二丁基锡、辛酸亚锡、辛酸铅、乙酰丙酮铁、羧酸铋、三亚乙基二胺、N-甲基吗啉、类似化合物及其混合物。有利地采用一定数量的催化剂使得可以相对快速固化到无粘性状态。如果采用有机金属催化剂，可以按重量使用约0.01 到约 0.5 份每 100 份聚氨酯预聚物获得这样的固化。如果采用叔胺催化剂，使用按重量约 0.01 到约 3 份叔胺催化剂每 100 份形成的聚氨酯组合物提供合适的固化。可以结合采用胺类型催化剂和有机金属催化剂两者。

本发明的分散体用于涂敷软质和非软质基材或用作各种材料涂料配制剂的一部分。特别地分散体可用于制备用于木材、纺织品、塑料、金属、玻璃、纤维、医疗应用、汽车内部件、皮革的涂料以及用于鞋跟、木材和玻璃用粘合剂应用。对于各种建筑和工业涂料应用，分散体也可以与水性丙烯酸类分散体或水性聚酯树脂共混。本发明的分散体也可用于制备混合聚氨酯粒子，如在公开文献 WO02/055576 中所公开的那样。

分散体一般是稳定，可贮存和可运输，并且和可以在任何以后的阶段加工。尽管工艺产物的形成也可以在自身已知的交联剂存在下进行，它们一般直接干燥以形成尺寸稳定的塑料涂层。

提供以下实施例以说明本发明。实施例不是要限制本发明的范围，也不应当这样解释实施例。除非另外说明，所有的百分比按重量计。

实施例

ADA — 购自 Aldrich 具有大约 75: 25 顺式:反式比例的 1,3-双(氨基甲基)环己烷。

异氰酸酯 1 — 1,3-双(异氰酸甲酯基)环己烷(55%)和 1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷(45%)异构体的混合物。混合物的分析得到如下异构体数量 25.5% 1,3-顺式异构体、29.1% 1,3-反式异构体、30.9% 1,4-反式异构体和 14.5% 1,4-顺式异构体。

异氰酸酯 2 — 4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)或 4,4'二环己基甲烷二异氰酸酯，以 Desmodur™ W 购自 Bayer AG。此异氰酸酯也称为 $H_{12}MDI$。

异氰酸酯 3 — 5-异氰酸酯基-1-(异氰酸甲酯基)-1,3,3-三甲基环己烷，购自 Bayer AG 或 Rhodia。此二异氰酸酯也称为异佛尔酮二异氰酸酯或 IPDI。

异氰酸酯 4 — 1,3-双(异氰酸甲酯基)环己烷(50%)和 1,4-双(异氰酸甲酯基)环己烷(50%)异构体的混合物。

异氰酸酯 5 —包含大约 60: 40 顺式: 反式异构体比例的 1,4-双(氰酸甲酯基)环己烷。

多元醇 1 — 数均分子量大约为 2000 的聚己内酯二醇(聚酯多元醇)，以 TONE™ 2241 购自 The Dow Chemical Company。

多元醇 2 — 分子量为约 950 的单官能聚乙二醇，以 MPEG™950 购自 The Dow Chemical Company。

多元醇 3 — 以 VORANOL™E1000 购自 The Dow Chemical Company 的 1000 分子量聚环氧乙烷二醇。

多元醇 4 — 数均分子量大约为 2,000 的聚(氧四亚甲基)二醇。

多元醇 5 — Rucoflex™ 1500-120，从 Bayer AG 获得的分子量大约为 1,000 的己二酸基聚酯多元醇。

T-12 — 二月桂酸二丁基锡催化剂，以 DABCO™T-12 购自 Air Products Company。

实施例 1

在图 1 中显示通过共混各种异氰酸酯与多元醇制备的预聚物的粘

度。粘度是以厘泊（centipose）每秒(cps)计，采用 AR-2000 流变仪在锥板式结构中使用 1000 微米的间隙测量。在 32 盎司玻璃瓶 (800g)中使用表 1 给出的材料重量比制备预聚物。

表 1

异氰酸酯	组成(wt%)				NCO 百分比
	异	多元醇 5	多元醇 2	多元醇 3	
H_{12}MDI 对比	24.73	70.28	2	3	1.70
IPDI 对比	24.73	70.30	2	3	3.01
异氰酸酯 1 实施例 1	24.71	70.33	2	3	4.36

在此过程中，将多元醇在烘箱(55℃)中熔融和加入到异氰酸酯中。加入一滴苯甲酰氯(~50 ppm)每 800 g 预聚物，将混合物在氮气保护下搅拌十分钟然后放入 90℃的烘箱。将预聚物在 30 min.之后从烘箱取出，混合并返回到烘箱放 10 小时。将样品从烘箱取出，使其冷却到 60℃和测量% NCO。NCO 测量值是可用于进一步反应的游离异氰酸酯含量。

粘度数值显示与从 H_{12}MDI 或 IPDI 制备的在相同异氰酸酯/硬链段含量下的预聚物相比，本发明的预聚物在给定的温度内具有更低的粘度。

实施例 2

通过制备 768 克多元醇 1，48 g 多元醇 3，24 克多元醇 2 和 48 克新戊二醇的多元醇混合物生产聚氨酯预聚物。将此混合物加热到 80℃并混合 1 小时。将此混合物加入到 312 克 1,3/1,4 双(异氰酸甲酯基)环己烷溶液中并将获得的混合物在 90℃下加热 9 小时。最终产物含有 4.8wt% NCO。将制备的此预聚物在高剪切连续方法中分散以形成含水聚氨酯分散体。在此方法中，将 100 克预聚物引入高剪切混合机设备，在其中将它与 3.02 克(固体)十二烷基苯磺酸钠的水溶液共混。然后将形成的预乳液引入第二混合机，在其中将它与 24 克去离子水和在 38

克水中的 6.85 克 ADA 的溶液共混。该分散体包含 56.5 wt%固体内容物，320 nm 体积平均颗粒大小和低于 1000 cps 的粘度。

实施例 3

通过扩链根据实施例 1 的过程制备的预聚物制备聚氨酯分散体。将另外 200 g 预聚物样品放入装配 2.75 英寸 Cowles 叶片的 32 盎司玻璃瓶。布置叶片使得叶片刚刚由液体预聚物覆盖。向预聚物中加入 21.3 g 的十二烷基硫酸钠表面活性剂水溶液(29.5%活性)。为产生 45% 固体分散体，滴加 237g 水以产生水包油分散体。当达到转相点时，将扩链剂(ADA)引入预聚物(在水中的 10 wt%溶液)。在流延膜之前，将分散体过滤和放置 3 天。在表 2 中给出用于制备分散体的材料的重量比。

表 2

异氰酸酯	组成(wt%)				NCO%	ADA(g)/200g 预聚物	硬链段 (wt%)
	异	多元醇 1	多元醇 2	多元醇 3			
H_{12}MDI 对比	27.28	66.72	2	4	5.66	9.298	32
IPDI 对比	26.95	67.05	2	4	6.96	11.43	32
异氰酸酯 1 实施例 3	26.62	67.38	2	4	8.27	13.56	32

从以上分散体通过倾注 80 g 分散体到金属板(6x10 in)上制备薄膜，蚀刻该金属板的边缘以在板上保持液体分散体。允许膜在实验室通风橱中在环境温度下静置过夜。随后将膜放入 120℃烘箱 20 分钟。在固化之后，允许膜冷却到环境温度(20 到 30 分钟)。然后，将膜从特氟隆（teflon）板除去，放置在单个特氟隆板薄片之间并在预热的压力烘箱中在 20,000 psig 的压力和 120℃的温度下固化 60 分钟。在固化之后，将膜从烘箱和特氟隆片取出，使其在单个纸张上冷却。切割八字拉伸试样（Dogbone tensile speciments），和使用 ASTM D 412 试验方法测量膜的机械性能，极限拉伸强度和%伸长率。此测试的结果见表 3。

表 3

多异氰酸酯的类型		
	伸长率(%)	应力@100℃
H_{12}MDI 对比	547	5,460.6kpa（792psi）
IPDI 对比	563	4,984.9kpa（723psi）
实施例 3	636	3,709.4kpa（538psi）

这些结果显示与对比物相比，实施例 3 的膜具有更大的伸长率与降低的应力。

实施例 4

为评价不同扩链剂对使用本发明异氰酸酯的分散体性能的影响，实施例 1 的过程用于制备基于表 4 中给出的重量比的预聚物。

表 4

异氰酸酯	组成(wt %)				%NCO	以 cps 计的粘度
	异氰酸酯	多元醇 1	多元醇 2	多元醇 3		
IPDI 对比	25	70	2	3	6.15	18,400
异氰酸酯 1 实施例 4	25	70	2	3	7.4	8,000

将获得的预聚物分散在包含 3 wt% 十二烷基苯甲酰基磺酸钠(LDS-22,购自 Stepan Company)的水中。然后将预聚物采用它们的类似二胺(IPDA 和 1,3/1,4-双(氨基甲基)环己烷)扩链(98%，以游离 wt% NCO 的数量计)。 最终分散体具有约 50 wt%的固体含量。将膜在特氟隆涂敷铝板上在 25℃和 50%相对湿度以恒定厚度(~0.01-0.02 英寸)下流延 7 天。在表 5 中给出由 ASTM D412 测量的膜获得的机械性能。

表 5

异氰酸酯的类型	拉伸强度	伸长率(%)	应力@100℃
IPDI 对比	1.88×10^4kpa（2726psi）	319	6791.3kpa（985psi）
实施例 4	2.16×10^4kpa（3133psi）	420	5564.1kpa（807psi）

结果显示与使用 IPDI 相比，从异氰酸酯 1 制备的弹性体具有提高的机械性能。

实施例 5

多元醇 4(PTMG,1000 克)和二羟甲基丙酸(DMPA,134 克)放入装配了温度计、机械搅拌器、加热夹套和干燥氮气入口的反应釜。将多元醇和 DMPA 混合物加热到约 130℃和保持在该温度下直到 DMPA 完全溶解且溶液变透明。在它的温度降低到 50℃之后，将 N-甲基吡咯烷酮(NMP)(以得到 5%溶剂)和 T12 催化剂(以固体计的 0.25wt%)加入到混合物中。然后将化学计量过量的异氰酸酯 I 加入到反应釜中以得到计算为 1.8 的 NCO : OH 比例。然后将反应温度逐渐增加到 85℃并保持在该温度下直到由二-正丁胺滴定测量的 NCO 百分比达到它的理论数值。当在测量的 NCO 百分比之间的差异在理论预测值的 10%之内时，将反应温度降低到 50℃。向形成的异氰酸酯封端预聚物中加入 101 g 三乙胺(TEA)以中和 NCO-封端预聚物中的侧 COOH 基团。在中和工艺完成之后(30 min.)，在剧烈搅拌下将水加入到反应釜中以完成含侧内盐基团的，NCO-封端预聚物的分散。通过加入乙二胺与水的混合物(1.0/1. 0 重量比)进行扩链。乙二胺的加入足以完全反应所有的剩余游离 NCO 基团。将几滴消泡剂加入到分散体中，在适度搅拌下混合几分钟，过滤并在玻璃广口瓶中贮存。

作为对比，使用异佛尔酮二异氰酸酯(异氰酸酯 3)作为多异氰酸酯，以相同的过程制备聚氨酯分散体。在表 6 中给出由两种聚氨酯分散体制备的弹性体的性能。

表 6

性能	实施例 5 异氰酸酯 4	对比 异氰酸酯 3
NCO/OH(当量)	1.8	1.8
拉伸强度(psi)	4.01×10^4kpa（5823psi）	3.56×10^4kpa（5165psi）
伸长率(%)	829	708
在 100%下的模量(psi)	5088.3kpa（738psi）	5558.0kpa（808psi）

这些结果显示与对比物相比，实施例 5 的弹性体具有更高的模量与更低的位伸强度和更低的%伸长率。

实施例 6

为评价 1,3-和 1,4-异构体比例对从聚氨酯分散体制备的弹性体性能的影响，在 1,3-对 1,4-异构体浓度的各种比例下制备弹性体。将预聚物采用水或采用异氰酸酯 1 的类似胺扩链。对于采用水的扩链，将预聚物在包含 3wt% LDS-22 的水中分散。最终聚氨酯分散体具有约 50 wt%的固体含量。对于采用异氰酸酯 1 的类似胺（analogous amine）的扩链，将预聚物在包含 3wt% LDS-22 的水中分散到 50%固体水平，然后在基于% NCO 的 50%化学计量量下加入异氰酸酯 1 的类似胺。

在表 7 中给出由 ASTM D412 测量的弹性体的机械性能。来自 DMTA 分析(动态机械热分析)的数据，图 2 显示 1,4-异构体含量的增加导致由上温度转效点(upper termperature break point)测量的温度稳定性的显著改进。这意味着随着 1,4 含量的增加，聚合物具有更高的耐温度性能。

表 7

	水扩链的		异氰酸酯 1 的类似胺(扩链剂)	
1, 3/1-4 异构体比例	伸长率(%)	应力@100℃	伸长率(%)	应力@100℃
100/0	992	174	816	296
80/20	962	172	742	330
60/40	837	196	747	331
55/45	814	196	733	324
40/60	793	196	696	366
20/80	734	223	681	386
0/100	688	250	634	324

1,4 含量的增加导致模量的增加和伸长率的降低。具有低 1,3 含量比例的聚合物生产优异的软弹性体，而增加 1,4-异构体含量可用于生产具有更高模量的涂料。

从说明书的考虑或在此公开的本发明实施，本发明的其它实施方案对本领域技术人员是显然的。说明书和实施例仅用于例示，本发明的真实范围和精神由权利要求指示。

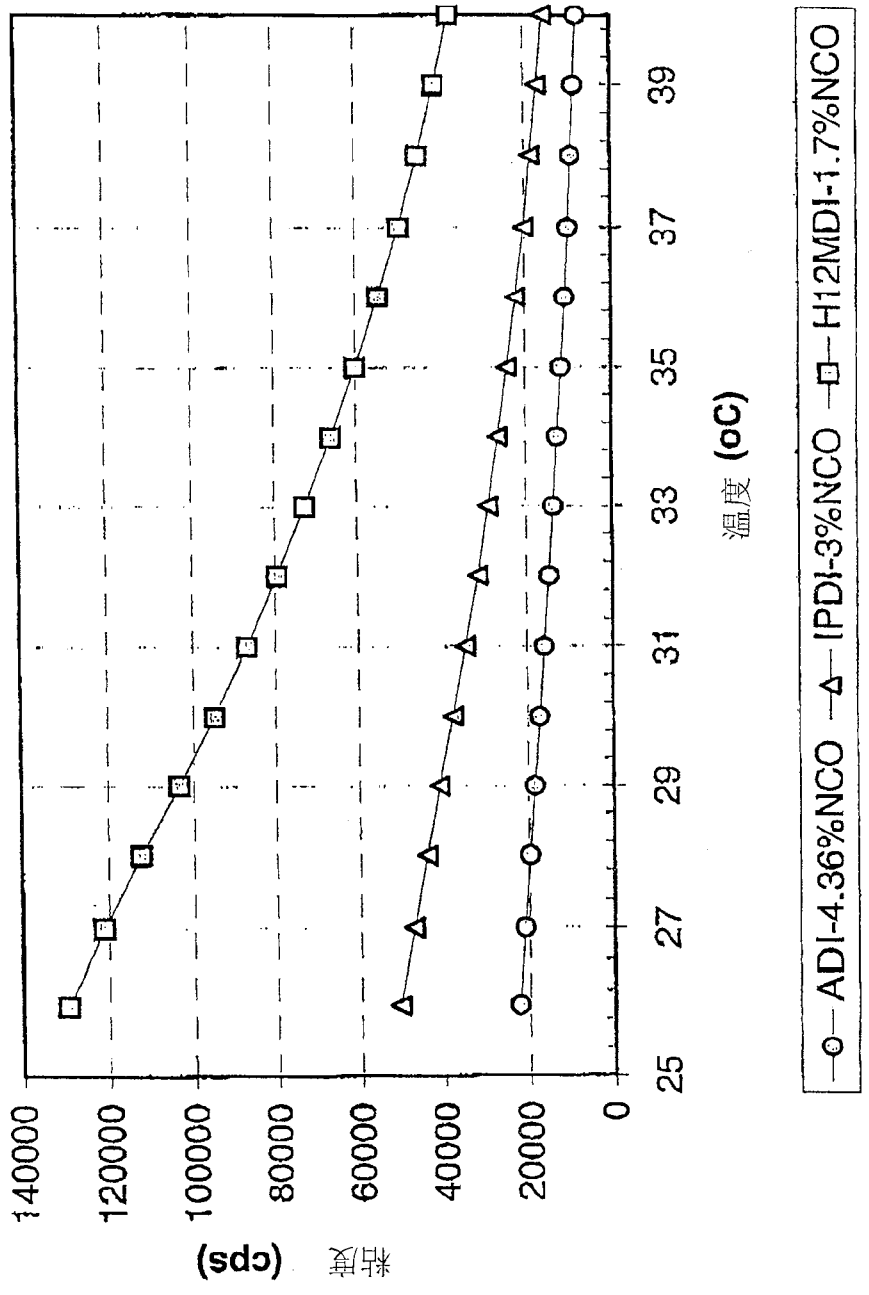

粘度 (cps)
140000
120000
100000
80000
60000
40000
20000
0
25
27
29
31
33
35
37
39
温度 (oC)
ADI-4.36%NCO
IPDI-3%NCO
H12MDI-1.7%NCO

图1

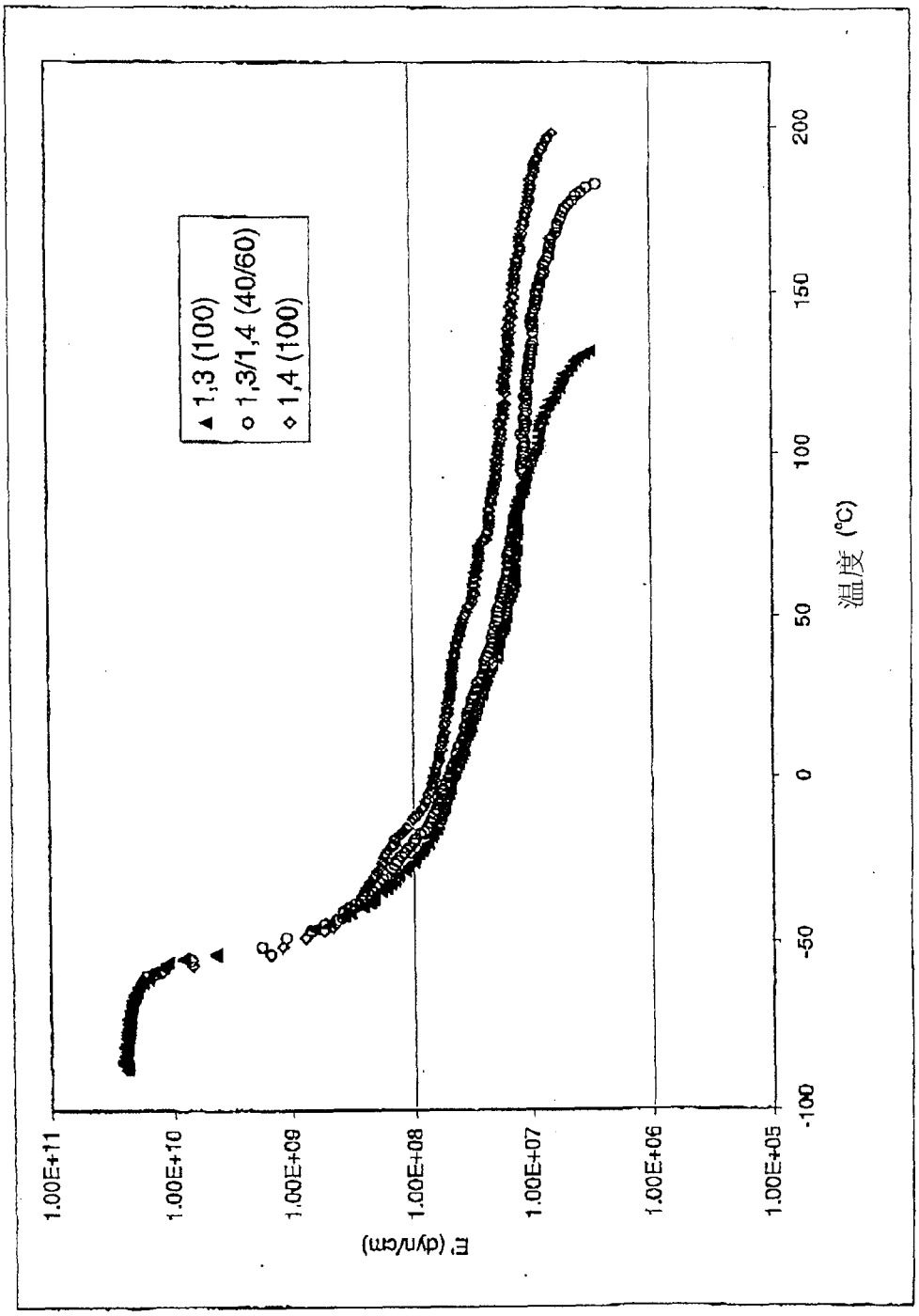

▲ 1,3 (100)
○ 1,3/1,4 (40/60)
◇ 1,4 (100)
E' (dyn/cm)
1.00E+11
1.00E+10
1.00E+09
1.00E+08
1.00E+07
1.00E+06
1.00E+05
-100
-50
0
50
100
150
200
温度 (°C)

图2