



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101855262 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 28

(21) 申请号 200880115706. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 10. 31

C08G 18/28 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08G 18/08 (2006. 01)

102007054002. 9 2007. 11. 13 DE

审查员 乌兰

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 05. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/009195 2008. 10. 31

(87) PCT申请的公布数据

W02009/062603 DE 2009. 05. 22

(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·G·格拉布洛威茨 T·里谢

T·费勒 J·梅克斯纳

K·诺约克斯 H·卡塞尔曼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 石克虎 林森

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

非离子亲水化的粘合剂分散体

(57) 摘要

本发明涉及基于具有聚环氧乙烷端基的聚氨酯的水性非离子亲水化的粘合剂分散体。本发明还涉及其制备, 和其用于制备涂料的用途。

1. 含有以下结构组分的水性聚氨酯-脲分散体：

A) 10 重量%至 40 重量%的一种或多种脂族多异氰酸酯化合物，

B) 40 重量%至 70 重量%的至少一种多羟基化合物，其摩尔质量 M_n 为 400g/mol 至 8000g/mol，

C) 19 重量%至 50 重量%的对异氰酸酯基团呈反应性的、单官能的含有聚乙二醇的组分，该组分的聚乙二醇含量为至少 50 重量%，表现出的摩尔质量 M_n 为 1200g/mol 至 3000g/mol，

D) 0.5 重量%至 10 重量%的至少一种多胺化合物，其摩尔质量 M_n 为 32g/mol 至 400g/mol，并且官能度 ≥ 1 ，

E) 0.5 重量%至 10 重量%的多羟基化合物，其摩尔质量 M_n 为 62g/mol 至 320g/mol，并且官能度 ≥ 1 ，以及

F) 任选的 0 重量%至 10 重量%的其它助剂和添加剂，

结构组分 A) 到 F) 的和总是为 100 重量%。

2. 根据权利要求 1 的水性聚氨酯-脲分散体，其特征在于，组分 C) 是只含有一个羟基或氨基的聚氧化烯醚。

3. 根据权利要求 1 的水性聚氨酯-脲分散体，其特征在于，组分 C) 是含有比例为 50 重量%至 100 重量%的衍生自环氧乙烷的结构单元的聚氧化烯醚。

4. 根据权利要求 1 的水性聚氨酯-脲分散体，其特征在于，组分 C) 是显示出 1500g/mol 至 3000g/mol 摩尔质量 M_n 的聚氧化烯醚。

5. 根据权利要求 1 的水性聚氨酯-脲分散体，其特征在于，组分 D) 是选自二乙醇胺，肼，异佛尔酮二胺 (IPDA) 和 / 或乙二胺的化合物。

6. 根据权利要求 1 的水性聚氨酯-脲分散体，其特征在于，组分 D) 是选自二乙醇胺，肼，异佛尔酮二胺 (IPDA) 和 / 或乙二胺的两种化合物。

7. 根据权利要求 1 的水性聚氨酯-脲分散体，其特征在于，组分 D) 是肼水合物和 IPDA 的混合物。

8. 根据权利要求 1 的聚氨酯-聚脲分散体用于制备涂覆剂的用途。

9. 根据权利要求 1 的聚氨酯-聚脲分散体用于制备玻璃纤维上浆料的用途。

10. 含有根据权利要求 1 的水性聚氨酯-聚脲分散体以及选自可水分散的或水溶性的封闭多异氰酸酯的交联剂的水性涂覆剂。

非离子亲水化的粘合剂分散体

[0001] 本发明涉及基于具有聚环氧乙烷端基的聚氨酯脲的水性(wässig)非离子亲水化的粘合剂分散体,其制备,和其用于制备涂料的用途。

[0002] 基于聚氨酯的涂覆剂具有重要作用,这是因为其突出的性能,例如,高抗划伤性和低温柔韧性。由于越来越严厉的生态学和其它法律规定,不含溶剂的水性聚氨酯显得尤为重要。基于聚氨酯分散体的涂料用于多种应用,例如,织物涂料,塑料上漆和汽车上漆。对于某些应用,如在电子上的应用,涂料表现出尽可能低的电导率是必要的,以便确保高的电绝缘。同时,希望该水性涂覆剂对于在宽温度范围内的凝结方面是稳定的,以便能够在尽可能可变的条件下使用不同方法例如喷涂或刮涂来施加它们。

[0003] 可以通过两种机理实现聚氨酯颗粒在水相中的稳定化,或者通过表面上的电荷造成颗粒的排斥(离子稳定化),或者通过吸附在表面上或共价键合的水溶性或部分水溶性的低聚物链或聚合物链来防止由于范德华相互作用导致的团聚(非离子稳定化)。这种类型分散体的离子稳定化导致产生这样的体系,该体系对于温度升高导致的凝结相对不敏感,但由于存在离子而显示出电导率增加。在非离子稳定化情况下,情形则相反,即,这些体系会由于高于60℃的温度而去稳定化,例如DE-A 2651506中所述。不过这些体系存在电导率比较低的缺点。另外,组合这两种稳定化机理也是为人十分熟知的,从而获得离子/非离子稳定化的分散体,该分散体对于在相对宽温度范围内的凝结是稳定的,由于电荷的原因,这些体系同样表现出较高的电导率。

[0004] 非离子稳定化是基于引入对于异氰酸酯基团呈反应性的官能性亲水环氧乙烷(以下缩写为PEG),PEG可以被线型、侧面或端部引入聚氨酯的主链上。

[0005] US-A 3,905,929中描述了非离子的聚氨酯分散体,其中,PEG链侧面连接在聚氨酯分散体上。所得到的粘合剂突出地表现出相当好的机械性能。但PEG基团因而没有锚固(verankern)在端部,在该过程中会出现副产物。

[0006] EP-A 0317258中描述了含有二官能的非离子PEG的乳化剂,该乳化剂可以用于构成聚氨酯分散体。其中描述的含有PEG的亲水化试剂同样以二官能侧面方式被引入。虽然以这种方式产生的聚氨酯分散体突出地表现出相当高的热稳定性,但该亲水化试剂不得不在另一方法步骤中产生,从经济角度看是个缺点。

[0007] EP-A 0792900描述了用于玻璃纤维上浆料(Glasfaserschlicht)的聚氨酯分散体。这些分散体可以被离子和/或非离子亲水化,该多异氰酸酯的至少50%由1-甲基-2,4-二异氰酸根合环己烷和/或1-甲基-2,6-二异氰酸根合环己烷组成。在该文提到的分散体中,使用数量≤15重量%的非离子端部亲水化组分。

[0008] US-A 5,066,732中描述了非离子聚氨酯分散体,单官能的聚乙二醇组分以中间方式与二异氰酸酯一起转化,随后使该反应产物与二羟基胺反应,从而产生亲水化组分。因此,聚环氧乙烷同样侧面锚固在聚氨酯上。

[0009] 不过,由现有技术已知的聚氨酯分散体都表现出存放稳定性不够,特别是在升高的温度下,另外,因而还有过早凝结(koagulieren)的趋势。

[0010] 因此本发明的目的是提供新的水性聚氨酯分散体,该分散体显示出至少75℃的凝

结温度,因而具有足够的存放稳定性。

[0011] 根据权利要求已实现该目的。其中要求保护这样的聚氨酯-脲分散体,在聚合物骨架上呈现具有一定摩尔质量并以一定重量比在聚氨酯链端部的含有单官能 PEG 的组分。

[0012] 本发明提供含有以下结构组分的水性聚氨酯-脲分散体:

[0013] A) 10 重量%至 40 重量%,优选 15 重量%至 40 重量%,特别优选 20 重量%至 35 重量%的一种或多种脂族多异氰酸酯化合物,

[0014] B) 40 重量%至 70 重量%,优选 42 重量%至 63 重量%,特别优选 44 重量%至 57 重量%的至少一种多羟基化合物,其摩尔质量 M_n 为 400g/mol 至 8000g/mol,

[0015] C) 19 重量%至 50 重量%,优选 19 重量%至 30 重量%,特别优选 19 重量%至 25 重量%的对异氰酸酯基团呈反应性的、单官能的含有聚乙二醇的组分,该组分的聚乙二醇含量为至少 50 重量%,优选 70 重量%,和特别优选 80 重量%,表现出的摩尔质量 M_n 为 1200g/mol 至 3000g/mol,优选 1500g/mol 至 3000g/mol,特别优选 2000g/mol 至 3000g/mol,

[0016] D) 0.5 重量%至 10 重量%,优选 1 重量%至 7 重量%,特别优选 2 重量%至 5 重量%的至少一种多胺化合物,其摩尔质量 M_n 为 32g/mol 至 400g/mol,并且官能度 ≥ 1 ,

[0017] E) 0.5 重量%至 10 重量%,优选 1 重量%至 7 重量%,特别优选 1.5 重量%至 5 重量%的多羟基化合物,其摩尔质量 M_n 为 62g/mol 至 320g/mol,并且官能度 ≥ 1 ,以及

[0018] F) 任选的 0 重量%至 10 重量%,优选 0.5 重量%至 7 重量%,特别优选 0.5 重量%至 5 重量%的其它助剂和添加剂,

[0019] 结构组分 A) 到 F) 的和总是为 100 重量%。

[0020] 组分 A) 合适的多异氰酸酯是本身为本领域技术人员已知的芳族,芳脂族,脂族或脂环族多异氰酸酯。合适的多异氰酸酯例如是 1,4-亚丁基二异氰酸酯,1,6-己二异氰酸酯(HDI),异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),2,2,4-和/或 2,4,4-三甲基己二异氰酸酯,异构体的双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷或其任意异构体含量的混合物,1,4-亚环己基二异氰酸酯,1,4-苯撑二异氰酸酯,2,4-和/或 2,6-亚甲代苯基二异氰酸酯,1,5-萘二异氰酸酯,2,4'-或 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,1,3-和 1,4-双(2-异氰酸根合-丙-2-基)苯(IMXDI),1,3-双(异氰酸根合甲基)苯(XDI), (S)-烷基-2,6-二异氰酸根合己酸酯或(L)-烷基-2,6-二异氰酸根合己酸酯。

[0021] 也可以适当比例地使用官能度 ≥ 2 的多异氰酸酯。这些包括用异氰酸酯二聚体,异氰脲酸酯,氨基甲酸酯,脲基甲酸酯,缩二脲,亚氨基噁二嗪二酮和/或噁二嗪三酮结构改性的二异氰酸酯,还包括具有多于 2 个 NCO 基团/分子的非改性的多异氰酸酯,例如 4-异氰酸根合甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯(壬烷三异氰酸酯)或三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯。

[0022] 优选的是仅带有脂族和/或脂环族键合的异氰酸酯基团的上述类型多异氰酸酯或多异氰酸酯混合物,其平均官能度为 2 到 4,优选 2 到 2.6,特别优选 2 到 2.4。

[0023] 特别优选异佛尔酮二异氰酸酯,双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷的异构体及其混合物。

[0024] 能够作为化合物 B) 使用的聚合物多元醇表现出的分子量 M_n 为 400g/mol 到 8000g/mol,优选 400g/mol 到 6000g/mol,特别优选 400g/mol 到 3000g/mol。它们的羟基值为 22mg KOH/g 到 400mg KOH/g,优选 30mg KOH/g 到 300mg KOH/g,特别优选 40mg KOH/g 到 250mg KOH/g。

g, 它们表现出的 OH 官能度为 1.5 到 6, 优选 1.8 到 3, 特别优选 1.9 到 2.1。

[0025] 本发明意义上的多元醇是聚氨酯漆技术中已知的有机多羟基化合物, 例如, 通常的聚酯多元醇, 聚丙烯酸酯多元醇, 聚氨酯多元醇, 聚碳酸酯多元醇, 聚醚多元醇, 聚酯聚丙烯酸酯多元醇以及聚氨酯聚丙烯酸酯多元醇, 聚氨酯聚酯多元醇, 聚氨酯聚醚多元醇, 聚氨酯聚碳酸酯多元醇, 聚酯聚碳酸酯多元醇, 酚 / 醛树脂, 单独地或以混合物形式。优选聚酯多元醇, 聚醚多元醇或聚碳酸酯多元醇; 特别优选聚酯多元醇。

[0026] 作为聚醚多元醇, 例如可以提到苯乙烯氧化物、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产物和接枝产物, 以及通过多元醇或其混合物缩合而获得的聚醚多元醇, 和通过多元醇, 胺和氨基醇烷氧基化而获得的聚醚多元醇。

[0027] 合适的羟基官能的聚醚 B) 表现出的 OH 官能度为 1.8 到 6.0, 优选 2.0 到 4.0, OH 值为 50mg KOH/g 到 700mg KOH/g, 优选 100mg KOH/g 到 600mg KOH/g 固体, 和分子量 M_n 为 106g/mol 到 4000g/mol, 优选 200g/mol 到 3500g/mol, 例如, 羟基官能的引发剂分子如乙二醇, 丙二醇, 丁二醇, 己二醇, 三羟甲基丙烷, 甘油, 季戊四醇, 山梨糖醇或这些的混合物以及其它羟基官能的化合物与环氧丙烷或环氧丁烷的烷氧基化产物。作为聚醚组分 B), 优选分子量为 300g/mol 到 4000g/mol 的聚环氧丙烷多元醇。就此而论, 具有适当高 OH 含量的特别低分子量的聚醚多元醇可以是水溶性的。不过, 特别优选水不溶性的聚环氧丙烷多元醇和聚环氧丁烷多元醇及其混合物。

[0028] 聚酯多元醇高度合适的实例是由二醇以及任选的三醇和四醇和二元羧酸以及任选的三元羧酸和四元羧酸或羟基羧酸或内酯所形成的已知的缩聚物。替代游离多元羧酸, 相应的多元羧酸酐或低级醇相应的多元羧酸酯也可以被用来制备聚酯。合适的二醇实例是乙二醇, 丁二醇, 二乙二醇, 三乙二醇, 聚亚烷基二醇如聚乙二醇, 还有 1,2- 丙二醇, 1,3- 丙二醇, 丁二醇 (1,3), 丁二醇 (1,4), 己二醇 (1,6) 和异构体, 新戊二醇或羟基新戊酸新戊二醇酯, 后提到的三种化合物是优选的。作为要任选伴随使用的多元醇, 在此要提到的例如是三羟甲基丙烷, 甘油, 赤藓醇, 季戊四醇, 三羟甲基苯或三羟乙基异氰脲酸酯。

[0029] 作为二元羧酸, 以下这些纳入考虑范畴, 例如: 邻苯二甲酸, 间苯二甲酸, 对苯二甲酸, 四氢邻苯二甲酸, 六氢邻苯二甲酸, 环己二羧酸, 己二酸, 壬二酸, 癸二酸, 戊二酸, 四氯邻苯二甲酸, 马来酸, 富马酸, 衣康酸, 丙二酸, 辛二酸, 2- 甲基琥珀酸, 3,3- 二乙基戊二酸, 2,2- 二甲基琥珀酸。同样可以使用这些酸的酸酐, 如果它们存在的话。对于本发明而言, 酸酐因而也被术语“酸”所涵盖。也可以使用一元羧酸, 如苯甲酸和庚酸, 前提是多元醇的平均官能度 ≥ 2 。优选饱和脂肪酸或芳族酸, 如己二酸或间苯二甲酸。作为要任选伴随使用的比较少量的多元羧酸, 在此可以提及苯偏三酸。

[0030] 在制备聚酯多元醇中可以作为反应参与物伴随使用的具有端羟基的羟基羧酸例如是羟基己酸, 羟基丁酸, 羟基癸酸, 羟基硬脂酸等。可用的内酯尤其是己内酯, 丁内酯和同系物。

[0031] 优选基于丁二醇和 / 或新戊二醇和 / 或己二醇和 / 或乙二醇和 / 或二乙二醇与己二酸和 / 或邻苯二甲酸和 / 或间苯二甲酸的聚酯多元醇 B)。特别优选基于丁二醇和 / 或新戊二醇和 / 或己二醇与己二酸和 / 或邻苯二甲酸的聚酯多元醇 B)。

[0032] 纳入考虑范畴的聚碳酸酯多元醇通过碳酸衍生物, 例如碳酸二苯酯, 碳酸二甲酯或光气与二醇反应而获得。例如, 作为这种类型的二醇可以考虑乙二醇, 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-双羟基甲基环己烷,2-甲基-1,3-丙二醇,2,2,4-三甲基戊二醇-1,3,二丙二醇,聚丙二醇,二丁二醇,聚丁二醇,双酚A,四溴双酚A,但内酯改性的二醇也纳入考虑范畴。二醇组分优选含有40重量%至100重量%的1,6-己二醇和/或己二醇衍生物,优选除了端OH基外还显示出醚基团或酯基团的那些,例如通过1mol己二醇与至少1mol,优选1mol至2mol的 ϵ -己内酯进行转化而获得的产物,或者通过己二醇与其自身进行醚化以产生二己二醇或三己二醇。也可以使用聚醚聚碳酸酯多元醇。

[0033] 优选基于碳酸二甲酯和己二醇和/或丁二醇和/或己内酯的聚碳酸酯多元醇B)。非常特别优选基于碳酸二甲酯和己二醇和/或己内酯的聚碳酸酯多元醇B)。

[0034] 相应于组分C)定义的合适的非离子亲水化、单官能的化合物例如是只含有一个羟基或氨基的聚氧化烯醚。这些聚醚含有比例为50重量%至100重量%的衍生自环氧乙烷的结构单元,优选70重量%至100重量%,特别优选80重量%至100重量%,例如以本身已知的方式通过使B)下提到的引发剂分子进行烷氧基化得到。适合于烷氧基化反应的环氧烷烃尤其是环氧乙烷和环氧丙烷,它们可以以任意顺序或者甚至以混合物用于烷氧基化反应过程中。

[0035] 这些结构单元的摩尔质量 M_n 为1200g/mol至3000g/mol,优选1500g/mol至3000g/mol,特别优选2000g/mol至3000g/mol。

[0036] 这种类型的合适的非离子亲水化、单官能的化合物例如是单官能的烷氧基聚乙二醇,例如,甲氧基聚乙二醇(MPEG **Carbowax**[®] 2000或甲氧基PEG-40,分子量范围1800至2200,The Dow Chemical Company),单官能的聚醚单烷基醚,例如由丁醇和环氧乙烷以及环氧丙烷构成的LB25,平均摩尔质量 M_n 为2250g/mol,购自Bayer Material Science,单官能聚醚胺(**Jeffamine**[®] M 1000,PO/EO摩尔比3/19和M 2070,PO/EO摩尔比10/31 Huntsman Corp.)。

[0037] 作为C),优选使用MPEG **Carbowax**[®] 2000, LB 25或**Jeffamine**[®] M2070。特别优选MPEG **Carbowax**[®] 2000或LB 25。

[0038] 用于链伸长的多胺D)是二胺或多胺以及酰肼,例如乙二胺,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2,4,4-三甲基己二胺的异构体混合物,2-甲基戊二胺,二亚乙基三胺,1,3-和1,4-苯二甲基二胺, α , α , α' , α' -四甲基-1,3-和-1,4-苯二甲基二胺和4,4'-二氨基二环己基甲烷,二甲基乙二胺,肼或己二酸二酰肼。

[0039] 对于D),原则上含有相对于NCO基团具有不同反应性的活性氢的化合物也纳入考虑范畴,例如除了伯氨基外,还显示出仲氨基,或者除了氨基(伯氨基或仲氨基)外,还有OH基的化合物。这些的实例是伯胺/仲胺,例如3-氨基-1-甲基氨基丙烷,3-氨基-1-乙基氨基丙烷,3-氨基-1-环己基氨基丙烷,3-氨基-1-甲基氨基丁烷,还有别的烷醇胺,如N-氨基乙基乙醇胺,乙醇胺,3-氨基丙醇胺或新戊醇胺。优选二乙醇胺和/或肼和/或异佛尔酮二胺(IPDA)和/或乙二胺。特别优选肼和/或异佛尔酮二胺和/或乙二胺。非常特别优选肼水合物和IPDA的混合物。

[0040] 通常,用于构成聚氨酯树脂的低分子量多元醇E)造成聚合物链变硬和/或支化。分子量优选介于62和200之间。合适的多元醇可以含有脂族,脂环族或芳族基团。在此可

以提及例如带有多至约 20 个碳原子 / 分子的低分子量多元醇,例如,乙二醇,二乙二醇,三乙二醇,1,2- 丙二醇,1,3- 丙二醇,1,4- 丁二醇,1,3- 丁二醇,环己二醇,1,4- 环己烷二甲醇,1,6- 己二醇,氢醌二羟乙基醚,双酚 A(2,2- 双 (4- 羟基苯基) 丙烷),氢化 (hydriert) 的双酚 A(2,2- 双 (4- 羟基环己基) 丙烷) 以及它们的混合物,以及三羟甲基丙烷,甘油或季戊四醇。还可以使用酯二醇,例如, δ - 羟基丁基 - ϵ - 羟基己酸酯, ω - 羟基己基 - γ - 羟基丁酸酯,己二酸 - (β - 羟乙基) 酯或对苯二甲酸 - 双 (β - 羟乙基) 酯。优选己二醇和 / 或三羟甲基丙烷和 / 或丁二醇。特别优选三羟甲基丙烷和 / 或丁二醇。

[0041] 可以任选伴随使用其它助剂或添加剂 F), 通过在制备水性聚氨酯分散体后将所述助剂或添加剂溶于含水连续相中, 或者通过在分散之前以溶于有机相之中的方式添加, 由此被共分散。合适的助剂或添加剂例如是抗氧化剂, UV 稳定剂, 流动调节剂 (Verlaufsmittel), 杀生物剂, 抗静电剂或粘附助剂 (Haftvermittler)。

[0042] 为了制备本发明的 PUR 分散体的目的, 可以使用现有技术已知的所有方法, 例如, 预聚物混合法, 丙酮法或熔体分散法。PUR 分散体优选通过丙酮法来制备。

[0043] 对于通过丙酮法来制造 PUR 分散体, 通常而言, 成分 A), B), C), E) 和任选 F), 其不必具有任何伯氨基或仲氨基, 和用于制备异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物的多异氰酸酯组分 A), 被完全或部分预先置入, 并任选用与水可混合但对异氰酸酯基团呈惰性的溶剂进行稀释, 并加热至范围为 50°C 到 120°C 的温度。为了加速异氰酸酯加成反应的目的, 可以使用聚氨酯化学中已知的催化剂。优选二月桂酸二丁基锡。

[0044] 合适的溶剂是常用的酮官能的脂族溶剂, 例如丙酮, 丁酮, 它们不仅可以在开始制备时添加, 而且任选还可以随后分份添加。优选丙酮和丁酮。

[0045] 接下来任选计量添加在开始反应时还没有添加的成分 A)-F)。

[0046] 在生产聚氨酯预聚物过程中, 异氰酸酯基团与对异氰酸酯呈反应性的基团的摩尔比为 1.0 到 3.5, 优选 1.1 到 3.0, 特别优选 1.1 到 2.5。

[0047] 组分 A), B), C) 和 E) 部分或完全地转化成预聚物, 但优选完全转化。以此方式, 在本体或溶液中获得含有游离异氰酸酯基团的聚氨酯预聚物。

[0048] 在此之后, 在另一方法步骤中, 所获得的预聚物在脂族酮如丙酮或丁酮的帮助下溶解, 如果还未发生溶解或者只是部分溶解的话。

[0049] 随后, 可能的 NH_2 官能的和 / 或 NH 官能的组分与仍保留的异氰酸酯基团进行反应。该链伸长 / 封端可以在分散之前在溶剂中, 在分散过程中, 或者在分散之后在水中进行。链伸长优选在分散之前在水中进行。

[0050] 如果将相应于 D) 定义具有 NH_2 基团或 NH 基的化合物用于链伸长, 在预聚物的链伸长优选在分散之前进行。

[0051] 链伸长度, 也就是说, 用于链伸长的化合物的 NCO 反应性基团与预聚物的游离 NCO 基团的当量比, 为 40% -100%, 优选为 60% -100%, 特别优选为 70% -100%。

[0052] 胺组分 D) 任选可以以单独使用或者以混合物以水稀释的或溶剂稀释的形式用于本发明方法中, 而原则上任何加入顺序都可以。

[0053] 如果水或有机溶剂作为稀释剂伴随使用, 则稀释剂含量优选为 70 重量%至 95 重量%。

[0054] 在链伸长之后由预聚物制造 PUR 分散体。为此, 溶解的和链伸长的聚氨酯聚合物

(任选经受强剪切,例如,剧烈搅拌)或者被引入分散水中,或者相反,分散水被拌入预聚物溶液中。优选将水加入溶解的预聚物中。

[0055] 通常将分散体中仍含有的溶剂在分散步骤之后接着通过蒸馏而除去。同样可以在分散过程中就进行该除去。

[0056] 根据本发明的聚氨酯-聚脲分散体的固体含量为 20 重量%-70 重量%,优选为 30 重量%-65 重量%,特别优选为 35 重量%-62 重量%。

[0057] 本发明还提供根据本发明的聚氨酯-聚脲分散体用于制备涂覆剂,优选用于制备玻璃纤维上浆料的用途。

[0058] 合适的基材例如是塑料,金属和玻璃。根据本发明的聚氨酯聚脲分散体同样可以与交联,水性,封闭(blockiert)的多异氰酸酯组合使用,并且可以被加工成玻璃纤维上浆料。

[0059] 本发明还提供含有根据本发明的聚氨酯-聚脲分散体以及选自可水分散的或水溶性封闭多异氰酸酯的交联剂的水性涂覆剂。

[0060] 对于交联剂,使用这样的封闭多异氰酸酯,其任选以可水分散或水溶性形式存在或者以水性分散体或溶液形式使用。封闭多异氰酸酯表现出的(平均)NCO 官能度为 2.0 到 5.0,优选 2.3 到 4.5,异氰酸酯基团(未封闭和封闭)的含量为 5.0 重量%至 27.0 重量%,优选 14.0 重量%至 24.0 重量%,并且单体二异氰酸酯的含量小于 1 重量%,优选小于 0.5 重量%。可水分散的或水溶性封闭多异氰酸酯的多异氰酸酯的异氰酸酯基团以封闭形式存在的比例为至少 50%,优选至少 60%,特别优选至少 70%。可以通过现有技术已知方法制备可水分散的封闭多异氰酸酯 II)(例如在 DE-A 2456469,第 7-8 栏,实施例 1-5 和 DE-A 2853937,第 21-26 页,实施例 1-9 中有述)。

[0061] 根据本发明的水性涂覆剂可以含有助剂和添加剂作为其它组分。这些可以是粘附助剂,润滑剂,抗静电剂,但也可以是其本身为本领域技术人员熟知的漆添加剂,如染料,颜料,流动调节剂,光保护剂和防老化剂,以及 UV 吸收剂。

[0062] 对于粘附助剂,可以使用已知的硅烷粘附助剂,如 3-氨基丙基三甲氧基硅烷,氨基丙基三乙氧基硅烷,N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷,3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷,乙烯基三甲氧基硅烷,乙烯基三乙氧基硅烷或 3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷。

[0063] 此外,根据本发明的涂覆剂可以含有一种或多种非离子和/或离子性润滑剂,如脂肪醇或脂肪胺的聚亚烷基二醇醚,聚亚烷基二醇醚和具有 12 到 18 个碳原子的脂肪酸的甘油酯,聚亚烷基二醇,聚亚烷基二醇和/或亚烷基胺(Alkylamine)的具有 12 到 18 个碳原子的高级脂肪酰胺,季氮化合物,例如乙氧基化的咪唑啉鎓盐,矿物油或蜡。

[0064] 根据本发明的涂覆剂也可以含有一种或多种抗静电剂。作为实例要提到的是氯化锂,氯化铵,Cr(III)盐,有机钛化合物,芳基烷基硫酸盐或芳基烷基磺酸盐,芳基聚二醇醚磺酸盐或季氮化合物。

[0065] 涂覆剂的制备可以通过本身已知的方法进行。优选将水预先置入合适的混合容器中,并进行搅拌,加入粘合剂,固化剂,接下来加入润滑剂和任选的其它助剂。然后将 pH 值调节为 5-7,并加入粘附助剂的水解物。又搅拌 15 分钟后,涂覆剂为备用的,在任选调节 pH 值后可以进行涂布。

[0066] 优选以上浆料组合物形式使用的涂覆剂可以借助任意方法施加到合适的基材上,例如通过喷涂机或辊涂机进行施加,并固化。

[0067] 对于经涂浆的玻璃纤维而言,合适的是用于制造玻璃丝,例如根据 DIN 1259-1 的 E- 玻璃, A- 玻璃, C- 玻璃和 S- 玻璃的已知玻璃类型,和玻璃纤维制造商的其它本身已知的产品。所提到的用于制造连续玻璃纤维的玻璃类型中, E- 玻璃纤维对于塑料的补强是最重要的,这是基于它们不含碱,它们的抗拉强度高且弹性模量高。

[0068] 玻璃纤维的制造方法、涂浆方法和再加工是已知的,并且例如在 K. L. Loewenstein: "The Manufacturing Technology of Continuous GlassFibres", Elsevier Scientific Publishing Corp., Amsterdam, London, NewYork, 1983 中有述。

实施例

[0069] 电导率的测量:用 Knick 制造的 703 型电导率测量仪来测量分散体的电导率。

[0070] 凝结温度的确定:为此目的,将 50mL 分散体加入带有搅拌器的烧瓶中,并以 2°C / min 的速率加热,进行搅拌。确定分散体发生胶凝时的温度。

[0071] 所使用的材料:

[0072] **Impranil[®]** DLU:阴离子 / 非离子的脂族聚碳酸酯 - 聚醚 - 聚氨酯分散体,其固体含量为 60% (BayerMaterialScience AG, DE)。

[0073] **Impranil[®]** DLS:阴离子 / 非离子的脂族聚碳酸酯 - 聚醚 - 聚氨酯分散体,其固体含量为 50% (BayerMaterialScience AG, DE)。

[0074] **Impranil[®]** DLN:阴离子的脂族聚酯聚氨酯分散体,其固体含量为 50% (BayerMaterialScience AG, DE)。

[0075] **Desmodur[®]** H:1,6- 己二异氰酸酯 (HDI), (BayerMaterialScience AG, DE)。

[0076] **Desmophen[®]** PE 170HN:由己二酸,己二醇和新戊二醇形成的聚酯,OH 值 66, $M_n = 1700\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (BayerMaterialScience AG, Leverkusen)。

[0077] 聚醚 LB 25:基于环氧乙烷 / 环氧丙烷的单官能的聚醚,环氧乙烷比例为 84%, OH 值 25, $M_n = 2250\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Bayer MaterialScience AG, DE)。

[0078] MPEG2000:聚乙二醇单甲基醚, CAS No. 9004-74-4, 单官能的,其摩尔质量为 $2000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Fluka)。

[0079] MPEG1000:聚乙二醇单甲基醚, CAS No. 9004-74-4, 单官能的,其摩尔质量为 $1000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Fluka)。

[0080] MPEG550:聚(乙二醇)甲基醚, CAS No. 9004-74-4, 单官能的,其摩尔质量为 $550\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Fluka)。

[0081] PEG2000:聚乙二醇, CAS No. 25322-68-3, 二官能的,其摩尔质量为 $2000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Sigma-Aldrich)。

[0082] **Tegomer[®]** D3403:聚乙二醇(侧面),二官能的,其摩尔质量为 $1200\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tego Chemie Service GmbH, Essen)。

[0083] IPDA 1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氨基甲基环己烷,异佛尔酮二胺 (BayerMaterialScience AG, DE)。

[0084] HyHy 肼, $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ (Bayer MaterialScience AG, DE)

[0085] BDO 1,4- 丁二醇 (Bayer MaterialScience AG, DE)

[0086] 分散体的制备:

[0087] 实施例 1(根据本发明):

[0088] 在 50℃ 下将 209g 聚酯多元醇 PE 170HN 和 75g 单官能的亲水化试剂 LB25 加入 68g HDI 中, 接下来在 100℃ 下转化成预聚物, 直至达到理论的 NCO 值 ($\text{NCO}-1 = 6.43\%$)。然后加入 7.6g 丁二醇, 并在 50℃ 下进一步搅拌直至当 NCO 值恒定 ($\text{NCO}-2$) 时的时间。于是供入 641g 丙酮并冷却到 40℃。在 20 分钟内, 在剧烈搅拌条件下, 向分散体中滴加 520g 水。为了链伸长的目的, 在 $\text{NCO}-2$ 基础上, 在 5 分钟内将肼水合物和 IPDA 在 177g 水中的混合物加入, 从而使 46% 保留的 NCO 基团与肼水合物反应, 并且 45% 与 IPDA 反应。再搅拌该混合物 5 分钟。接下来在 120mbar 下在 40℃ 下将丙酮蒸馏出去。产生水性分散体, 其固体含量为 34.7%, 粘度为 537mPas, pH 值为 5.8, 平均颗粒尺寸为 580nm。

[0089] 实施例 2(根据本发明):

[0090] 在 50℃ 下将 211g 聚酯多元醇 PE 170HN 和 76.4g 单官能的亲水化试剂 MPEG2000 加入 70.6g HDI 中, 接下来在 100℃ 下转化成预聚物, 直至达到理论的 NCO 值 ($\text{NCO}-1 = 6.50\%$)。然后加入 7.8g 丁二醇, 并在 50℃ 下进一步搅拌直至当 NCO 值恒定 ($\text{NCO}-2$) 时的时间。于是供入 650.1g 丙酮并冷却到 40℃。在 20 分钟内, 在剧烈搅拌条件下, 向分散体中滴加 526g 水。为了链伸长的目的, 在 $\text{NCO}-2$ 基础上, 在 5 分钟内将肼水合物和 IPDA 在 181g 水中的混合物加入, 从而使 46% 保留的 NCO 基团与肼水合物反应, 并且 45% 与 IPDA 反应。再搅拌该混合物 5 分钟。接下来在 120mbar 下在 40℃ 下将丙酮蒸馏出去。产生水性分散体, 其固体含量为 36.0%, 粘度为 560mPas, pH 值为 5.7, 平均颗粒尺寸为 102nm。

[0091] 实施例 3(根据本发明):

[0092] 在 50℃ 下将 214.4g 聚酯多元醇 PE 170HN 和 72.4g 单官能的亲水化试剂 LB25 加入 70.4g HDI 中, 接下来在 100℃ 下转化成预聚物, 直至达到理论的 NCO 值 ($\text{NCO}-1 = 6.51\%$)。然后加入 7.8g 丁二醇, 并在 50℃ 下进一步搅拌直至当 NCO 值恒定 ($\text{NCO}-2$) 时的时间。于是供入 649g 丙酮并冷却到 40℃。在 20 分钟内, 在剧烈搅拌条件下, 向分散体中滴加 524g 水。为了链伸长的目的, 在 $\text{NCO}-2$ 基础上, 在 5 分钟内将肼水合物和 IPDA 在 181g 水中的混合物加入, 从而使 46% 保留的 NCO 基团与肼水合物反应, 并且 45% 与 IPDA 反应。再搅拌该混合物 5 分钟。接下来在 120mbar 下在 40℃ 下将丙酮蒸馏出去。产生水性分散体, 其固体含量为 34.9%, 粘度为 423mPas, pH 值为 6.0, 平均颗粒尺寸为 650nm。

[0093] 实施例 4(对比实施例):

[0094] 在 50℃ 下将 214g 聚酯多元醇 PE 170HN 和 63.1g 单官能的亲水化试剂 LB25 加入 70.0g HDI 中, 接下来转化成预聚物, 直至达到理论的 NCO 值 ($\text{NCO}-1 = 6.69\%$)。然后加入 7.8g 丁二醇, 并在 50℃ 下进一步搅拌直至当 NCO 值恒定 ($\text{NCO}-2$) 时的时间。于是供入 632g 丙酮并冷却到 40℃。在 20 分钟内, 在剧烈搅拌条件下, 向分散体中滴加 507g 水。为了链伸长的目的, 在 $\text{NCO}-2$ 基础上, 在 5 分钟内将肼水合物和 IPDA 在 181g 水中的混合物加入, 从而使 46% 保留的 NCO 基团与肼水合物反应, 并且 45% 与 IPDA 反应。再搅拌该混合物 5 分钟。接下来在 120mbar 下在 40℃ 下将丙酮蒸馏出去。产生水性分散体, 其固体含量为 33.1%, 粘度为 395mPas, pH 值为 6.2, 平均颗粒尺寸为 880nm。

[0095] 实施例 5(对比实施例)：

[0096] 在 50℃ 下将 225.1g 聚酯多元醇 PE 170HN 和 57.0g 单官能的亲水化试剂 LB25 加入 73.2g HDI 中,接下来在 100℃ 下转化成预聚物,直至达到理论的 NCO 值 ($\text{NCO-1} = 6.87\%$)。然后加入 8.2g 丁二醇,并在 50℃ 下进一步搅拌直至当 NCO 值恒定 (NCO-2) 时的时间。于是供入 646g 丙酮并冷却到 40℃。在 20 分钟内,在剧烈搅拌条件下,向分散体中滴加 514g 水。为了链伸长的目的,在 NCO-2 基础上,在 5 分钟内将胍水合物和 IPDA 在 190g 水中的混合物加入,从而使 46% 保留的 NCO 基团与胍水合物反应,并且 45% 与 IPDA 反应。再搅拌该混合物 5 分钟。接下来在 120mbar 下在 40℃ 下将丙酮蒸馏出去。产生水性分散体,其固体含量为 37.2%,粘度为 96mPas, pH 值为 5.8,平均颗粒尺寸为 1800nm,其具有强的沉积趋势。

[0097] 实施例 6(对比实施例)：

[0098] 在 50℃ 下将 193.5g 聚酯多元醇 PE 170HN 和 73.1g 单官能的亲水化试剂 MPEG1000 加入 74.2g HDI 中,接下来在 100℃ 下转化成预聚物,直至达到理论的 NCO 值 ($\text{NCO-1} = 7.17\%$)。然后加入 8.2g 丁二醇,并在 50℃ 下进一步搅拌直至当 NCO 值恒定 (NCO-2) 时的时间。于是供入 620g 丙酮并冷却到 40℃。在 20 分钟内,在剧烈搅拌条件下,向分散体中滴加 487g 水。为了链伸长的目的,在 NCO-2 基础上,在 5 分钟内将胍水合物和 IPDA 在 190g 水中的混合物加入,从而使 46% 保留的 NCO 基团与胍水合物反应,并且 45% 与 IPDA 反应。再搅拌该混合物 5 分钟。接下来在 120mbar 下在 40℃ 下将丙酮蒸馏出去。产生水性分散体,其固体含量为 32.3%,粘度为 71mPas, pH 值为 7.1,平均颗粒尺寸为 230nm。

[0099] 实施例 7(对比实施例)：

[0100] 在 50℃ 下将 202.7g 聚酯多元醇 PE 170HN 和 76.6g 二官能的亲水化试剂 MPEG2000 加入 77.6g HDI 中,接下来在 100℃ 下转化成预聚物,直至达到理论的 NCO 值 ($\text{NCO-1} = 7.17\%$)。然后加入 8.6g 丁二醇,并在 50℃ 下进一步搅拌直至当 NCO 值恒定 (NCO-2) 时的时间。于是供入 645g 丙酮并冷却到 40℃。在 20 分钟内,在剧烈搅拌条件下,向分散体中滴加 510g 水。为了链伸长的目的,在 NCO-2 基础上,在 5 分钟内将胍水合物和 IPDA 在 199g 水中的混合物加入,从而使 46% 保留的 NCO 基团与胍水合物反应,并且 45% 与 IPDA 反应。再搅拌该混合物 5 分钟。接下来在 120mbar 下在 40℃ 下将丙酮蒸馏出去。获得已经部分凝结的分散体,不在对其详细进行表征。

[0101] 实施例 8(对比实施例)：

[0102] 在 50℃ 下将 186.6g 聚酯多元醇 PE 170HN 和 76.2g 单官能的亲水化试剂 MPEG550 加入 88.2g HDI 中,接下来在 100℃ 下转化成预聚物,直至达到理论的 NCO 值 ($\text{NCO-1} = 8.07\%$)。然后加入 9.3g 丁二醇,并在 50℃ 下进一步搅拌直至当 NCO 值恒定 (NCO-2) 时的时间。于是供入 641g 丙酮并冷却到 40℃。在 20 分钟内,在剧烈搅拌条件下,向分散体中滴加 478g 水。为了链伸长的目的,在 NCO-2 基础上,在 5 分钟内将胍水合物和 IPDA 在 227g 水中的混合物加入,从而使 46% 保留的 NCO 基团与胍水合物反应,并且 45% 与 IPDA 反应。再搅拌该混合物 5 分钟。接下来在 120mbar 下在 40℃ 下将丙酮蒸馏出去。产生水性分散体,其固体含量为 29.7%,粘度为 107mPas, pH 值为 5.5,平均颗粒尺寸为 99nm。

[0103] 实施例 9(对比实施例)：

[0104] 在 50℃ 下将 186g 聚酯多元醇 PE 170HN 和 74.9g 二官能的亲水化试剂 Tegomer D3403 加入 84.7g HDI 中,接下来在 100℃ 下转化成预聚物,直至达到理论的 NCO 值 (NCO-1

= 8.07%)。然后加入 9.3g 丁二醇,并在 50℃下进一步搅拌直至当 NCO 值恒定 (NCO-2) 时的时间。于是供入 631g 丙酮并冷却到 40℃。在 20 分钟内,在剧烈搅拌条件下,向分散体中滴加 475g 水。在 NCO-2 基础上,为了链伸长的目的,在 5 分钟内将胍水合物和 IPDA 在 218g 水中的混合物加入,从而使 46%保留的 NCO 基团与胍水合物反应,并且 45%与 IPDA 反应。再搅拌该混合物 5 分钟。接下来在 120mbar 下在 40℃下将丙酮蒸馏出去。产生水性分散体,其固体含量为 34.9%,粘度为 320mPas, pH 值为 5.4,平均颗粒尺寸为 277nm。

[0105] 结果表

[0106] 表 1:所使用的和所制得的水性聚氨酯分散体汇总

[0107]

实验	稳定化	亲水化	浓度/重量%	评分	摩尔质量
Impranil® DLN*	阴离子	x	X	x	x
Impranil® DLS*	阴离子/非离子	x	X	x	x
Impranil® DLU*	阴离子/非离子	x	X	x	x
1	非离子	LB25	20	1	2250
2	非离子	MPEG	20	1	2000
3	非离子	LB25	19	1	2250
4*	非离子	LB25	17	1	2250
5*	非离子	LB25	15	1	2250
6*	非离子	MPEG	20	1	1000
7*	非离子	PEG	20	2	2000
8*	非离子	MPEG	20	1	550
9*	非离子	D3403	20	2	1200

[0108] * 对比实施例

[0109] 表 2:测得的聚氨酯分散体的凝结温度和电导率

[0110]

实验	凝结温度/°C	电导率/ $\mu\text{S}/\text{cm}$
Impranil® DLN*	> 80	1702
Impranil® DLS*	> 75	620
Impranil® DLU*	> 75	855
1	> 75	150
2	> 75	107
3	> 75	87
4*	68	91
5*	62	105
6*	72	136
7*	非分散体	非分散体
8*	52	112
9*	67	96

[0111] * 对比实施例

[0112] 可以清楚看到,根据本发明的分散体表现出的凝结温度 > 75°C,同时电导率低。