



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201716200 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 16 日

(21) 申請案號：105121550

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 07 日

(51) Int. Cl. :

*B29B7/00 (2006.01)**B29B7/32 (2006.01)**B29B7/40 (2006.01)**C08G18/08 (2006.01)**C08G18/42 (2006.01)**C08G18/44 (2006.01)**C08G18/66 (2006.01)**C08G18/72 (2006.01)**C08G18/73 (2006.01)**C08G18/75 (2006.01)*

(30) 優先權：2015/07/10

歐洲專利局

15176287.9

(71) 申請人：科思創德意志股份有限公司 (德國) COVESTRO DEUTSCHLAND AG (DE)
德國

(72) 發明人：蓋羅伍茲 漢斯 GRABLOWITZ, HANS GEORG (AT)；波斯 亞歷山卓 PROSS, ALEXANDER (DE)；威特科斯基 萊納 WITKOWSKI, REINER (DE)；布魯耶 霍爾格 BREUER, HOLGER (DE)；傑斯特曼 斯芬 GESTERMANN, SVEN (DE)；哈恩 克里斯坦 HAHN, CHRISTIAN JOACHIM (DE)；舒伯特 史提芬 SCHUBERT, STEPHAN (DE)；瑞特 約阿希姆 RITTER, JOACHIM (DE)

(74) 代理人：林秋琴；陳彥希；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：1 共 34 頁

(54) 名稱

用於連續生產水性聚胺基甲酸酯分散體之方法與裝置

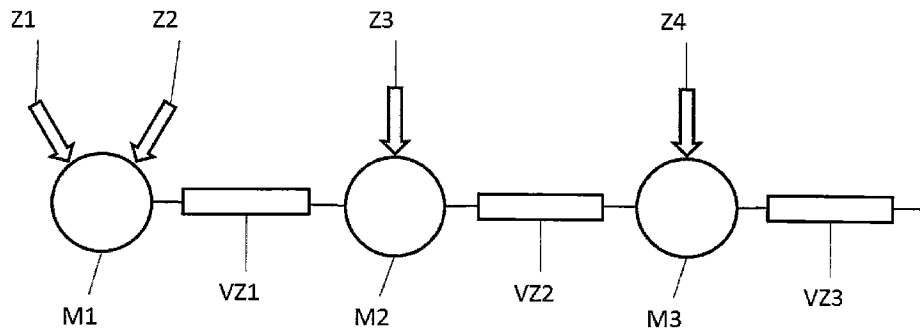
PROCESS AND APPARATUS FOR CONTINUOUS PRODUCTION OF AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSIONS

(57) 摘要

本發明關於一種用於連續生產水性聚胺基甲酸酯分散體之方法，其特徵在於使用微結構化的混合元件，及在分散步驟期間添加水兩次。在該分散體混合中的能量輸入係低的。此外，本發明敘述了一種適用於前述方法執行之裝置。

The application relates to a process for continuously producing aqueous polyurethane dispersions, which is characterized by the use of microstructured mixing elements and addition of water twice during the dispersion step. The energy input in the mixing of the dispersion is low. In addition, the application describes an apparatus suitable for execution of the aforementioned process.

指定代表圖：



符號簡單說明：

M1、M2、M3 . . .

混合元件

Z1、Z2、Z3、

Z4 . . . 入口

VZ1、VZ2、

VZ3 . . . 延遲區

圖 1

201716200

發明摘要

※ 申請案號： 105121550

※ 申請日： 105/07/07

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

用於連續生產水性聚胺基甲酸酯分散體之方法與裝置

PROCESS AND APPARATUS FOR CONTINUOUS

PRODUCTION OF AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSIONS

【中文】

本發明關於一種用於連續生產水性聚胺基甲酸酯分散體之方法，其特徵在於使用微結構化的混合元件，及在分散步驟期間添加水兩次。在該分散體混合中的能量輸入係低的。此外，本發明敘述了一種適用於前述方法執行之裝置。

【英文】

The application relates to a process for continuously producing aqueous polyurethane dispersions, which is characterized by the use of microstructured mixing elements and addition of water twice during the dispersion step. The energy input in the mixing of the dispersion is low. In addition, the application describes an apparatus suitable for execution of the aforementioned process.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

M1、M2、M3 混合元件

Z1、Z2、Z3、Z4 入口

VZ1、VZ2、VZ3 延遲區

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於連續生產水性聚胺基甲酸酯分散體之方法與裝置

PROCESS AND APPARATUS FOR CONTINUOUS

PRODUCTION OF AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSIONS

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種用於連續生產水性聚胺基甲酸酯分散體之方法，其特徵在於使用微結構化的混合元件，及在分散步驟期間添加水兩次。在該分散體的混合中能量輸入係低的。此外，本發明敘述一種適用於前述方法執行之裝置。

【先前技術】

【0002】 目前，水性聚胺基甲酸酯分散體(PUDs)正研發中及係以批次方法生產。從實驗室規模擴大到試行及生產規模總是引起了承擔生產停頓及丟棄產品之問題。再者，現行的批次方法在產量上只提供有限的靈活性，且這些最終受到有限數量的不同尺寸的容器限制。

【0003】 迄今所述用於連續生產PUDs之方法特徵在於穩定的分散體之生產需要高能量輸入。相關聯的剪切力損害了在該分散體中存在的聚合物之結構完整性。

【0004】 DE 2311635敘述一種使用離心式均化單元生產PUDs之連續方法。在這方法中，預聚物、鏈延伸劑及含水相在一高紊流的區域中組合及獲得水性PUD。因此，使用一具高能量輸入之機械式混合單元。

【0005】 OS 2344135敘述一種使用逆流注射器(countercurrent injector)生產PUDs之連續方法。它敘述有利的是對於混合沒有運用任何機械上移動部件及相比已知方法使能夠有較高能量供應。

【0006】 EP 0303907敘述一種使用順流噴嘴(cocurrent nozzle)生產PUDs之連續方法。它敘述有利的是兩種流體之只一種對於高能量輸入必須被壓縮至高供應壓力(20至500巴)。

【0007】 US 4,879,322敘述一種連續生產PUDs之方法，其中使用一定子-轉子構造(stator-rotor construction)。該方法目標為在混合操作期間之低能量輸入。

【發明內容】

【0008】 因此，由本發明提出下述問題：研發一種以簡易可擴展性為特點的經濟可實行的方法，即，具低缺失傾向，從實驗室規模透過試行設施進到生產。此外，就生產量而論該方法應以提高靈活性為特點。同時，為了避免對反應產物的破壞，重要是在反應物之混合中避免高能量輸入。儘管是低能量輸入，在混合中所生產的PUDs欲具有高穩定性。

【0009】 這問題係由在本申請專利範圍及說明書中所述的實施例所解決的。

【0010】 方法

【0011】 在第一實施例中，本發明關於一種用於連續生產水性聚胺基甲酸酯分散體之方法，包含下述步驟

- a) 將至少一種預聚物及至少一種鏈延伸劑同時引入一混合元件M1內；
- b) 隨後將在方法步驟a)中形成的鏈延伸的預聚物及水同時引入一混合元件M2內；及
- c) 隨後將在方法步驟b)中形成的混合物及水同時引入一混合元件M3內以形成一水性聚胺基甲酸酯分散體。

【0012】 該方法步驟較佳係依順序a)、b)及之後c)執行的。

【0013】 在這實施例中，在方法步驟a)中，首先形成一鏈延伸的預聚物，及之後在另外二個方法步驟b)及c)中被分散於水中。

【0014】 在第二實施例中，本發明關於一種用於連續生產水性聚胺基甲酸酯分散體之方法，包含下述步驟

- a) 將至少一種預聚物及水同時引入一混合元件M1內；
- b) 隨後將在方法步驟a)中形成的混合物及水同時引入一混合元件M2內；及
- c) 隨後將在方法步驟b)中形成的混合物及至少一種鏈延伸劑同時

引入一混合元件M3內以形成一水性鏈延伸的聚胺基甲酸酯分散體。

【0015】 該方法步驟較佳係依順序a)、b)及之後c)執行的。

【0016】 在這實施例中，在方法步驟a)及b)中該預聚物首先被分散於水中。隨後，在方法步驟c)中鏈延伸該分散的預聚物。

【0017】 在兩實施例中，該方法可包含，依方法步驟a1)、b1)或c1)，在各個混合元件中生產的混物流動通過一延遲區(delay zone)。在方法步驟a1)中，該流動係通過延遲區VZ1。在方法步驟b1)中該流動係通過延遲區VZ2。在方法步驟c1)中，該流動係通過延遲區VZ3。

【0018】 在更佳實施例中，該方法包含方法步驟a1)及b1)、a1)及c1)或b1)及c1)。在最佳實施例中，該方法包含方法步驟a1)、b1)及c1)。

【0019】 該流動通過延遲區之期間可與特定反應的需求相配合。這可按照本發明藉改變延遲區的體積或者藉改變流速來達成。按照本發明在兩個參數上改變之組合亦是可行的。特別適宜係予以藉改變延遲區的長度來調節滯留時間(residence time)。這特別有利是因為於此只需要調節延遲區之管長而不會改變其它反應參數。

【0020】 較佳滯留時間係由對該預聚物或該鏈延伸的預聚物之穩定分散體或對該鏈延伸作用之所需時間而得到的。

【0021】 該預聚物較佳已經溶解於有機溶劑中。

【0022】 合適溶劑係在20°C至120°C之溫度範圍完全地或部分地與水混溶，相對於異氰酸酯基團不具反應性及能夠選擇性在已生產分散體之後藉蒸餾來移除。更且，還可以使用(除了前述溶劑之外)相對於異氰酸酯基團不具反應性之其他水-不混溶的或微微地水-混溶的溶劑。還合適的是二種或二種以上的符合前述根據本發明生產分散體的條件的溶劑之溶劑混合物。在本發明之進一步較佳實施例中，除了溶劑，還可以使用含有丙烯酸酯基團之單體作為反應性稀釋劑。

【0023】 合適的水-混溶的溶劑含有至少一個氧及/或氮原子及

/或硫原子。適宜係予以酮基-官能的溶劑、羥基-官能的溶劑、醚-官能的溶劑、酯-官能的溶劑、內酯類、混合的醚-及酯-官能的溶劑、碳酸酯-官能的溶劑、含有極性氮的溶劑及含有硫的溶劑。

【0024】 較佳酮基-官能的溶劑為丙酮及丁酮。較佳羥基-官能的溶劑為乙醇及異丙醇。較佳醚-官能的溶劑為四氫呋喃、二噁烷及二丙二醇單甲基醚。較佳酯-官能的溶劑為乙酸乙酯及乙酸丁酯。較佳內酯為己內酯。較佳混合的醚-及酯-官能的溶劑為乙酸甲氧丙基酯。較佳碳酸酯-官能的溶劑為碳酸二甲基酯。較佳的含有氮的溶劑為1-甲基-2-吡咯啉酮、其較高級類似物及二甲基乙醯胺。較佳含有硫的溶劑為二甲基亞砷。

【0025】 合適的水-不混溶的或微微地水-混溶的溶劑經常為非極性且不一定含有雜原子。適宜係予以甲苯、二甲苯、環己烷、氯苯，及經取代的芳香族化合物之混合物，例如商業上可取得的 Solvent Naphtha。

【0026】 適作為反應性稀釋劑之丙烯酸酯單體含有至少一個自由基可聚合的雙鍵及為對於異氰酸酯化合物不具反應性。適宜係予以甲基丙烯酸甲基酯或丙烯酸丁基酯。含有乙烯基之單體，諸如苯乙烯，同樣可用。這些反應性稀釋劑基本上留在該分散體中及在其他反應步驟中可被自由基聚合的，從而產生了一實質上不含溶劑的分散體。

【0027】 合適的溶劑可不只在製備的開始而是選擇地還部分在後一階段被加入。適宜係予以全部或部份地水-混溶的溶劑，更加適宜係予以丙酮及丁酮及特別適宜係為丙酮。

【0028】 混合元件

【0029】 在根據本發明方法之上述第一較佳實施例中，該混合元件M2較佳為一靜態的混合元件。更佳地，該混合元件M2及M3為靜態的混合元件。最佳地，該混合元件M1、M2及M3為靜態的混合元件。

【0030】 在根據本發明方法之上述第二較佳實施例中，該混合元件M1較佳為一靜態的混合元件。更佳地，混合元件M1及M2為靜

態的混合元件。最佳地，該混合元件M1、M2及M3為靜態的混合元件。

【0031】 “靜態的混合元件”據了解意指一混合元件其中在沒有移動部件的參與下而達成兩種液流(liquid stream)之混合。該沒有移動部件的參與之混合並非意指該混合元件不能含有至少一個止回閥(non-return valve)作為移動部件。

【0032】 根據本發明之混合元件較佳被構建而使該欲被混合的液流以層流(laminar flow)彼此並排地進行，如此該混合藉擴散而不是藉紊流繼續進行。因此，較佳是兩物流的流動方向差異不超過 20° ，更較佳不超過 10° 。

【0033】 較佳地，該液流之混合係藉在子物流(substreams)接觸(meeting)之前或期間使一種或兩種物流分割成子物流之微結構促進的。這能夠(例如)憑藉由微結構將第一物流分割成之後滲入第二物流內之子物流來完成的。可設計該微結構而使兩物流或由其形成的子物流當它們接觸時具有一速度上差異。諸如此類混合元件在本發明中還係指稱為“微結構的混合元件”。

【0034】 該微結構之尺寸係由在混合元件的壓力降及欲被混合的液體的黏度之相互作用決定的。若尺寸隨著相等黏度的液體而減小時，在混合元件的壓力降變得更大。反之，隨著相同尺寸的微結構降低液體黏度在混合元件處導致下降的壓力降。液體的黏度，尤其是預聚物溶液的黏度，較佳經由預聚物對溶劑之比例來調節的。依此，該微結構的尺寸及該液體的黏度必須經選擇如此使在該混合元件處的壓力降不超過40巴，較佳20巴及最佳10巴之值。

【0035】 在特佳實施例中，對於二個液流之一的二個通道之至少一者具有一回流障壁(backflow barrier)。這較佳採用一止回閥或一膜片安置之形式。

【0036】 非常特別適宜係予以如在歐洲專利申請案EP 1666132所述之混合元件。

【0037】 在所述混合元件中混合特徵在於在該混合元件的壓力降係低的。這對應於一低能量輸入。在根據本發明混合元件之一

者的能量輸入較佳為低於 20 W/cm^3 ，更佳低於 10 W/cm^3 ，甚佳低於 5 W/cm^3 ，甚佳低於 2.5 W/cm^3 及最佳低於 1 W/cm^3 。

【0038】 在該分散體中所加的水總量較佳為分開的如此使在第一混合元件添加1%至99%以重量計的總水量，其係用於水的添加，及在第二混合元件添加99%至1%以重量計的總水量，所加的水總量相當於100%。較佳地，在第一混合元件所加的水量為20%至70%以重量計的所加水總量，在兩個混合元件所加水總量相當於100%。更佳地，在第一混合元件所加的水量為30%至55%以重量計的所加水總量，在兩個混合元件所加水總量相當於100%。加至該兩個混合元件的水總量之精確分布可取決於涉及的聚胺基甲酸酯分散體的性質而改變。然而，這參數能夠簡單地藉一系列實驗來測定，該實驗係使用不同分布而使得不要求任何創造性作用。

【0039】 較佳地，所加的水總量為使得溶解的預聚物佔完成的分散體的30%至60%以重量計，更佳40%至50%以重量計，較佳在部分或完全移除溶劑之後。

【0040】 在第一實施例中，M2及M3對於水添加為第一及第二混合元件。在第二實施例中，M1及M2對於水添加為第一及第二混合元件。

【0041】 在特佳實施例中，在一或多個的方法步驟a1)、b1)及c1)中，另外供應一有機溶劑。該有機溶劑較佳為可與其中已溶解一種預聚物的溶劑混溶之溶劑。更適宜是該有機溶劑為其中已溶解至少一種的預聚物。

【0042】 預聚物

【0043】 適用於本發明之預聚物較佳為一或多種多異氰酸酯類與一或多種異氰酸酯-反應性化合物之反應產物，該多異氰酸酯(類)係以超過化學計量被使用的，如此使該預聚物具有終端的異氰酸酯基團。

【0044】 合適的預聚物可另外分成疏水性及親水性預聚物。疏水性預聚物係指彼等不具有任何親水性基團之化合物及因而不能溶解或分散於水中。親水性預聚物係指彼等具有能夠使預聚物溶解或

分散於水中的共價鍵結的親水性基團之化合物。

【0045】 合適的多異氰酸酯類為芳香族、芳脂族、脂族或環脂族多異氰酸酯類。還可以使用此類多異氰酸酯類之混合物。較佳的多異氰酸酯類為選自包括下述之構成組群：伸丁基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、五亞甲基1,5-二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、2,2,4-及/或2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、異構的雙(4,4'-異氰酸基環己基)甲烷化合物或其具任意異構物含量之混合物、異氰酸基甲基辛烷1,8-二異氰酸酯、伸環己基1,4-二異氰酸酯、伸苯基1,4-二異氰酸酯、伸甲苯基2,4-及/或2,6-二異氰酸酯、伸萘基1,5-二異氰酸酯、二苯基甲烷2,4'-或4,4'-二異氰酸酯、三苯基甲烷4,4',4''-三異氰酸酯及其具胺基甲酸酯、異氰脲酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、脲二酮、亞胺氧雜二嗪二酮結構之衍生物。適宜進一步予以其混合物。特別適宜係予以六亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯及該異構的雙(4,4'-異氰酸基環己基)甲烷化合物及其混合物。

【0046】 在本發明內文中異氰酸酯-反應性多醇係指一具有1至4個異氰酸酯-反應性基團之化合物，較佳1.5至2.5個及最佳1.9至2.1個。合適的異氰酸酯-反應性基團為彼等此項技術熟悉者已知的基團，較佳為羥基、胺基、醯肼基(hydrazide)或硫醇基，更佳為羥基、或胺基，最佳為羥基。

【0047】 合適多醇之莫耳質量為介於40 g/mol至13000 g/mol，及合適多醇為低分子量之離散化合物(discrete compounds)及/或較高分子量之多分散化合物。該低分子量化合物基本上為莫耳質量範圍介於40至499 g/mol之離散化合物。該較高分子量化合物其為具有一分子量分布及一均數目-平均莫耳質量介於500至13000、較佳介於700 g/mol至4000 g/mol、最佳介於1000 g/mol至3000 g/mol之化合物。

【0048】 合適的低分子量多醇類為短鏈(即，彼等含有2至20個碳原子)脂族、芳脂族或環脂族化合物。二醇類的實例為乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、新戊二醇、2-乙基-2-丁基丙

烷二醇、三甲基-戊烷二醇、位置上異構的二乙基辛烷二醇類、1,3-丁二醇、環己烷二醇、環己烷-1,4-二甲醇、己烷-1,6-二醇、環己烷-1,2-及-1,4-二醇、氫化的雙酚A (2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷)、2,2-二甲基-3-羥基丙酸2,2-二甲基-3-羥基丙基酯。適宜係予以丁烷-1,4-二醇、環己烷-1,4-二甲醇及己烷-1,6-二醇。合適的三醇實例為三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷或丙三醇，適宜係予以三羥甲基丙烷。

【0049】 二胺的實例為伸乙基-1,2-二胺、六亞甲基-1,6-二胺、丁烷-1,4-二胺及異佛爾酮二胺，特別適宜係予以伸乙基-1,2-二胺及異佛爾酮-二胺。二醯肼類的實例為草酸系(oxalic)二醯肼、碳醯肼及己二酸系(adipic)二醯肼，特別適宜係予以碳醯肼及己二酸系二醯肼。二硫醇類的實例為乙烷-1,2-二硫醇、丙烷-1,3-二硫醇、丁烷-1,4-二硫醇及己烷-1,6-二硫醇。特別適宜係予以乙烷-1,2-二硫醇及己烷-1,6-二硫醇。

【0050】 所用的低分子量化合物較佳為二醇類。

【0051】 較高分子量化合物係依次由單體形成的化合物及其，以及通常終端異氰酸酯-反應性末端基，沿著主鏈具有其他官能基。

【0052】 合適的較高分子量多醇類為聚酯多醇類、聚丙烯酸酯多醇類、聚胺基甲酸酯多醇類、聚碳酸酯多醇類、聚醚多醇類、聚酯聚丙烯酸酯多醇類、聚胺基甲酸酯聚丙烯酸酯多醇類、聚胺基甲酸酯聚酯多醇類、聚胺基甲酸酯聚醚多醇類、聚胺基甲酸酯聚碳酸酯多醇類及聚酯聚碳酸酯多醇類、聚醚多胺類及聚醯胺多胺類，特別適宜係予以聚酯多醇類、聚醚多醇類及聚碳酸酯多醇類，特別適宜係予以聚酯多醇類。

【0053】 合適的聚酯多醇類係經常由一或多種脂族及芳香族及/或芳脂族二羧酸化合物與一或多種脂族及芳香族及/或芳脂族二醇類所形成及係經由聚縮合方法製備的。

【0054】 良好適用性的聚酯多醇類為二-及選擇性三-及四醇類與二-及選擇性三-及四羧酸類或羥基羧酸類或內酯類之已知聚縮合物。除了游離多羧酸類，還可以使用欲製備該聚酯類之低級醇類之

對應多羧酸酐類或對應多羧酸酯類。合適的二醇類實例為乙二醇、丁二醇、二乙二醇、三乙二醇，聚烷二醇類諸如聚乙二醇，及另外丙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、己烷-1,6-二醇及異構物、新戊二醇或新戊二醇羥基特戊酸酯，適宜係予以後三種化合物。為了達到 ≥ 2 之官能度，還可以使用成比例量的具有官能度為3之多醇類，例如三羥甲基丙烷、丙三醇、赤蘚醇、季戊四醇、三羥甲基苯或參羥基乙基異氰脲酸酯。

【0055】 較佳的二羧酸化合物為鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸、環己烷二羧酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、戊二酸、四氫鄰苯二甲酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、伊康酸、丙二酸、辛二酸、2-甲基丁二酸、丁二酸、3,3-二乙基戊二酸、2,2-二甲基丁二酸。這些酸的酸酐同樣可用，只要它們是在範圍內。對於本發明之目的，該酸酐依此由詞語“酸”所涵蓋。適宜亦予以使用單羧酸類諸如苯甲酸及己烷羧酸，條件是多醇的均官能度為 ≥ 2 。較佳為飽和的脂族或芳香族酸化合物，諸如己二酸或間苯二甲酸。對於以相當少量的選擇另用作為多羧酸，於此應說明係由偏苯三酸所製成的。

【0056】 在具有終端羥基的聚酯多醇之製備中適作為反應參與物之羥基羧酸類為，例如，羥基己酸、羥基丁酸、羥基癸酸、羥基硬脂酸等等。可用的內酯類包括 ϵ -己內酯、丁內酯及同系物。

【0057】 適宜係予以聚酯多醇類其以丁烷二醇及/或新戊二醇及/或己烷二醇及/或乙二醇及/或二乙二醇與己二酸及/或鄰苯二甲酸及/或間苯二甲酸為基底。特別適宜係予以聚酯多醇類其以丁烷二醇及/或新戊二醇及/或己烷二醇與己二酸及/或鄰苯二甲酸為基底。

【0058】 聚醚多醇類包括，例如，氧化苯乙烯的聚加成產物，環氧乙烷、環氧丙烷、四氫呋喃、環氧丁烷、環氧氯丙烷的聚加成產物，及其混合的加成及接枝產物，及藉多元醇類或其混合物之縮合反應所獲得的聚醚多醇類及彼等藉多元醇類、胺類及胺醇類之烷氧化反應獲得的產物。

【0059】 合適的羥基-官能的聚醚具有OH官能度為1.5至6.0，較

佳為1.8至3.0，OH員為50至700及較佳為100至600 mg KOH/g的固體及分子量Mn為106至4000 g/mol，較佳為200至3500，例如羥基-官能的起動分子諸如乙二醇、丙二醇、丁烷二醇、己烷二醇、三羥甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、山梨醇或這些的混合物還有其他羥基-官能的化合物與環氧丙烷或環氧丁烷之烷氧化產物。較佳的聚醚成分b)為具有分子量為300至4000 g/mol之聚氧化丙烯多醇類及聚四亞甲基氧化物多醇類。在這情況下，特低分子量的聚醚多醇類在相對高OH含量的情況下可為水溶性的。然而，特別適宜係予以具有莫耳質量為500至3000 g/mol之水溶性聚氧化丙烯多醇類及聚四亞甲基氧化物多醇類及其混合物。

【0060】 有用的聚碳酸酯多醇類可由碳酸衍生物(例如碳酸二苯基酯、碳酸二甲基酯或光氣)與二醇類之反應獲得。這類有用的二醇類包括，例如，乙二醇、丙烷-1,2-及-1,3-二醇、丁烷-1,3-及1,4-二醇、己烷-1,6-二醇、辛烷-1,8-二醇、新戊二醇、1,4-雙羥基甲基環己烷、2-甲基丙烷-1,3-二醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇、二丙二醇、聚丙二醇類、二丁二醇、聚丁二醇類、雙酚A、四溴雙酚A，而還有內酯-改質的二醇類。該二醇成分較佳含有40%至100%以重量計的己烷-1,6-二醇及/或己烷二醇衍生物，較佳地彼等具有醚或酯基團以及終端OH基團，例如由1 mol的己烷二醇與至少1 mol (較佳地1至2 mol)的 ϵ -己內酯之反應或由己烷二醇與本身欲得到二-或三己二醇之酯化反應所獲得的產物。還可以使用聚醚聚碳酸酯多醇類。

【0061】 適宜係予以以碳酸二甲基酯及己烷二醇及/或丁烷二醇及/或 ϵ -己內酯為基底之聚碳酸酯多醇類b)。非常特別適宜係予以以碳酸二甲基酯及己烷二醇及/或 ϵ -己內酯之聚碳酸酯多醇類。

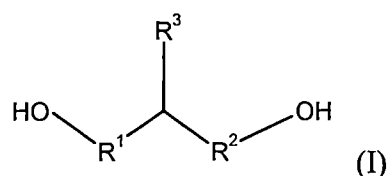
【0062】 親水性預聚物另包含離子基團及/或非離子親水性基團以確保產生的聚胺基甲酸酯分散體在水中充分分散。該離子基團可為本質上陽離子性或陰離子性。陽離子性、陰離子性或非離子性分散化合物為彼等含有，例如，銻、銨、鎘、羧酸酯、磺酸酯、磷酸酯、磷酸酯基團或可藉鹽形成作用(潛在性離子基團)或聚醚基團轉換成前述基團之基團及能夠經由存在的異氰酸酯-反應性基團併入巨分子

內。可以化學劑量或相對於鹽-形成基團的不足量加入鹽形成作用所需的中和劑。欲產生陰離子基團，添加有機鹼諸如三級胺或無機鹼諸如鹼金屬氫氧化物或氨。於此適宜係予以使用三級胺諸如三乙胺、三乙醇胺或二甲基乙醇胺。較佳的合適異氰酸酯-反應性基團為羥基及胺基團。

【0063】 作為親水性形成成分，合適的離子性或潛在離子性化合物為，例如，單-及二羥基羧酸類、二羥基二羧酸類、單-及二胺基羧酸類、單-及二羥基磺酸類、單-及二胺基磺酸類及單-及二羥基膦酸類或單-及二胺基膦酸類及其鹽類，諸如二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸、羥基特戊酸、N-(2-胺乙基)丙胺酸、2-(2-胺乙基胺基)乙烷磺酸、伸乙基-二胺丙基-或-丁基磺酸、伸丙基-1,2-或1,3-二胺乙基磺酸、蘋果酸、檸檬酸、乙醇酸、乳酸、甘胺酸、丙胺酸、牛磺酸、離胺酸、3,5-二胺基苯甲酸、一IPDI與丙烯酸之加成產物(EP-A 0 916 647, 實施例1)及其鹼金屬及/或銨鹽類；亞硫酸氫鈉加至丁-2-烯-1,4-二醇上的加合物、聚醚磺酸酯，丁-2-烯二醇與NaHSO₃之丙氧化加合物，如敘述(例如)於DE-A 2 446 440 (頁5-9, 式I-III)及能轉換成陽離子基團的單元(諸如N-甲基二乙醇胺)。較佳的離子性或潛在離子性化合物為彼等具有羧基或羧酸酯及/或磺酸酯基團及/或銨基團。

【0064】 較佳的化合物為聚醚磺酸酯、二羥甲基丙酸、酒石酸及二羥甲基丁酸，特別適宜係予以聚醚磺酸酯及二羥甲基丙酸。

【0065】 合適的非離子性親水化的化合物為，例如，含有至少一種羥基或胺基之聚氧烷烯醚類(polyoxyalkylene ethers)。這些聚醚類含有30%以重量計至100%以重量計比例之衍生自環氧乙烷之單元。有用的聚醚類包括具有官能度介於1至3的線性結構之聚醚類，而且還為通式(I)之化合物



其中

R^1 及 R^2 各自獨立地為二價脂族、環脂族或芳香族自由基其具有1至18個碳原子及可由氧及/或氮原子中斷，及 R^3 為烷氧基-終端的聚氧化乙烯自由基。

【0066】 非離子性親水化的化合物亦為，例如，每分子具有一統計平均為5至70個及較佳7至55個環氧乙烷單元之單價聚氧化烷烯聚醚醇類，可依本身已知方式藉合適的起動分子之烷氧化反應獲得(例如於Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], 4th edition, volume 19, Verlag Chemie, Weinheim p. 31-38)。

【0067】 合適的起動分子為，例如，飽和的單醇類諸如甲醇、乙醇、n-丙醇、異丙醇、n-丁醇、異丁醇、二級丁醇，異構的戊醇類、己醇類、辛醇類及壬醇類，n-癸醇、n-十二烷醇、n-十四烷醇、n-十六烷醇、n-十八烷醇、環己醇，異構的甲基環己醇類或羥基甲基環己烷，3-乙基-3-羥基甲基氧雜環丁烷或四氫糠醇，二乙二醇單烷基醚類，例如二乙二醇單丁基醚，不飽和的醇類諸如烯丙醇、1,1-二甲基烯丙醇或油醇，芳香族醇類諸如酚，異構的甲酚類或甲氧基酚類，芳脂族醇類諸如苻醇、茴香醇或肉桂醇，二級單胺類諸如二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、二異丙基胺、二丁基胺、雙(2-乙基己基)胺、N-甲基-及N-乙基環己基胺或二環己基胺及雜環狀二級胺類諸如嗎啉、吡咯啉、哌啉或1H-吡啶。較佳的起動分子為飽和的單醇類。特別適宜係予以使用二乙二醇單丁基醚作為起動分子。

【0068】 適用於烷氧化反應之環氧烷烴尤其是環氧乙烷及環氧丙烷，其可以任意順序或者以混合物被用於烷氧化反應中。

【0069】 聚氧化烷烯聚醚醇類為純的聚氧化乙烯聚醚類或混合的聚氧化烷烯聚醚類其中環氧烷烴單元構成為至少30 mol%程度及較佳為至少40 mol%程度的環氧乙烷單元。較佳的非離子性化合物為具有至少40 mol%的環氧乙烷及不超過60 mol%的環氧丙烷單元之單官能的混合的聚氧化烷烯聚醚類。

【0070】 特別適宜係予以單羥基-官能的烷氧基聚乙二醇類，例如MPEG 750 (Dow Chemical)及LB 25 (Covestro)，及具有側聚氧化

乙烯單元之二羥基-官能的化合物，例如Ymer N 120 (Perstorp)或Tegomer D 3404。

【0071】 NCO對異氰酸酯-反應性基團之莫耳比於此可自1.05至4.00、較佳自1.2至3.0、更佳自1.4至2.5變化。該預聚物藉在反應容器中初始裝有適當多醇或不同多醇之混合物及之後添加多異氰酸酯或多異氰酸酯之混合物於升溫下製備的。當使用多醇類及/或多異氰酸酯類之混合物時，個別共-反應物還可在不同時間被加入以達成預聚物之控制結構。在這情況下，該反應可以熔體或者在合適的惰性溶劑(例如丙酮或丁酮)中進行。該反應溫度於此為介於50°C至130°C及該反應時間為1小時至24小時。該胺基甲酸酯化反應可藉使用合適的催化劑來加速。對這目的之合適的催化劑為彼等此項技術領域熟悉者已知的，例如三乙胺、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷、二辛酸錫、二月桂酸二丁基錫或二辛酸鈹，其包括於初始裝料中或在後一階段被計量入。適宜係予以二月桂酸二丁基錫。當在該NCO含量上不再有任何改變時該反應基本上已結束；該反應基本上藉滴定來監控。為了確保進一步加工該預聚物，低黏度的預聚物通常是有利的，對其目的，若這在製備期間已不發生時，該預聚物係被溶解於一合適溶劑中。低-黏度預聚物或預聚物溶液係指彼等系統具有於40 s⁻¹的剪切速率下黏度為 < 104 mPas。該預聚物溶液於此較佳具有一固體含量為 > 40%及較佳溶劑為丙酮。

【0072】 該預聚物可依批次方法被製備，而且還可以使用連續方法。在具有潛在離子基團之親水性預聚物之情況下，該鹽能夠在該反應已結束之後直接形成，而且還可以在後續方法步驟之一者中進行該鹽形成作用。

【0073】 在特佳實施例中，至少2、3、4或5種預聚物被引入混合元件1內。

【0074】 鏈延伸劑

【0075】 預聚物之鏈延伸尤其是能夠使用未具有任何離子性或生成離子的基團(ionogenic groups)之胺類，諸如陰離子性親水化的基團(下文中成分B1))來完成，及可以使用具有離子性或生成離子

的基團之胺類，諸如特別是陰離子性親水化的基團(下文中成分B2))。適宜係予以使用成分B1)及成分B2)之混合物用於鏈延伸。

【0076】 所用的成分B1)較佳為有機的二-或多胺類例如伸乙基-1,2-二胺、1,2-及1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,6-二胺基己烷、異佛爾酮二胺、2,2,4-及2,4,4-三甲基六亞甲基二胺之異構物混合物、2-甲基五亞甲基二胺、二伸乙基三胺、4,4-二胺基二環己基甲烷、胼水合物及/或二甲基伸乙基-二胺。

【0077】 此外，作為成分B1)，還可以使用化合物其，以及一級胺基，還具有二級胺基化或，以及胺基(一級或二級)，還具有OH基團。這些實例為一級/二級胺類諸如二乙醇胺、3-胺基-1-甲基胺基丙烷、3-胺基-1-乙基胺基丙烷、3-胺基-1-環己基-胺基丙烷、3-胺基-1-甲基胺基丁烷，烷醇胺類諸如N-胺乙基乙醇胺、乙醇胺、3-胺基丙醇、新戊醇胺。

【0078】 再者，作為成分B1)，還可以使用單官能的異氰酸酯-反應性胺化合物，例如甲基胺、乙基胺、丙基胺、丁基胺、辛基胺、月桂基胺、硬脂基胺、異壬氧基丙基胺、二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、二丁基胺、N-甲基胺基丙基胺、二乙基(甲基)胺基丙基胺、嗎啉、哌啶，或其合適的經取代的衍生物，由二-一級胺類與單羧酸形成的醯胺胺類，二-一級胺類、一級/三級胺類之單-酮亞胺(ketime)諸如N,N-二甲基胺基丙基胺。

【0079】 合適的成分B1)還有二醯胼類，例如己二酸二醯胼、乙二酸二醯胼、碳醯胼及丁二酸二醯胼。同樣可用作為成分B1)為相當長鏈胺基-官能的化合物諸如聚醚胺類(“Jeffamines”)。

【0080】 作為成分B1)，適宜係予以使用伸乙基-1,2-二胺、雙(4-胺基環己基)-甲烷、1,4-二胺基丁烷、異佛爾酮二胺、乙醇胺、二乙醇胺及二伸乙基三胺。

【0081】 特別適宜係予以使用至少一種具有陰離子性親水化效果之成分B2)完成鏈延伸作用。此類成分B2)的胺類較佳含有一磺酸或磺酸酯基團，更佳為磺酸鈉基團。適作為成分B2)之陰離子性親水化的化合物尤其是單-及二胺基磺酸之鹼金屬鹽類。此類陰離子

親水化劑的實例為2-(2-胺乙基胺基)乙烷磺酸、乙二胺丙基-或-丁基磺酸、伸丙基-1,2-或-1,3-二胺- β -乙基磺酸或牛磺酸之鹽類。此外，還可以使用得自WO-A 01/88006之環己基胺基丙烷磺酸的鹽(CAPS)作為陰離子親水化劑。

【0082】 特佳的陰離子親水化劑B2)為彼等含有磺酸酯基團作為離子基團及二個胺基化合物，諸如2-(2-胺乙基胺基)乙基磺酸及伸丙基-1,3-二胺- β -乙基磺酸之鹽類。

【0083】 選擇地，在成分B2)中陰離子基團還可為羧酸酯或羧酸基團。在彼情況下，成分B2)較佳為選自二胺基羧酸類，例如N-(2-胺乙基)- β -丙胺酸鈉鹽。

【0084】 以及於此指示的氮化合物，含有異氰酸酯基團的預聚物之鏈延伸作用還能夠藉由水之方式進行。在這情況下，該預聚物之異氰酸酯基團與水反應，除去CO₂，以得到一胺基其之後能夠與所存在欲得到脲的其他異氰酸酯基團進一步反應。

【0085】 親水化反應還能夠使用陰離子親水化劑B2)與非離子性親水化劑之混合物來完成。

【0086】 若鏈延伸使用相對應至定義B2)之陰離子親水化劑與NH₂或NH基團來完成時，該預聚物之鏈延伸較佳繼續進行分散作用。

【0087】 鏈延伸的程度，即，在該化合物中用於鏈延伸及鏈終止之NCO-反應性基團的當量對在該預聚物中的游離NCO基團之比例，通常為介於40%至150%，較佳介於50%至110%，更佳介於60%至100%。

【0088】 胺系(aminic)成分B1)及B2)能夠選擇性在根據本發明方法中以水-或溶劑-稀釋的形式、單獨或以混合物被使用，理論上利用任意可行的添加順序。所述成分較佳為以水-稀釋的形式使用。

【0089】 當水或有機溶劑以部分作為稀釋劑使用時，在用於鏈延伸之成分中該稀釋劑含量較佳為40%至95%以重量計。

【0090】 該鏈延伸作用基本上於一溫度範圍自20至100°C內發生，較佳自25至80°C及更佳自30至60°C。反應時間取決於一些參數，

諸如反應性、溫度、稀釋及該預聚物或該反應混合物的黏度，及基本上介於1至120分鐘，較佳自2至60分鐘及更佳自5至30分鐘。

【0091】 在特佳實施例中，至少2、3、4或5種鏈延伸劑在混合元件M1(實施例1)或M3(實施例2)中被引入。

【0092】 特佳的預聚物係由己二酸、己烷-1,6-二醇及新戊二醇形成的聚酯、與六亞甲基二異氰酸酯製備的。該聚酯較佳具有一莫耳質量為1700 g/mol。

【0093】 特佳的鏈延伸劑為2-(2-胺乙基胺基)乙烷磺酸。

【0094】 欲藉根據本發明方法製備的較佳聚胺基甲酸酯分散體含有9%至60%以重量計的多異氰酸酯化合物、35%至90%以重量計的具有莫耳質量為 > 500 g/mol之異氰酸酯-反應性多醇、0.5%至5%以重量計的離子性或潛在離子性親水化劑及0.5%至10%以重量計的不具有任何親水性基團之鏈延伸劑胺。

【0095】 在特佳實施例中，該聚胺基甲酸酯分散體含有至少一種添加劑選自包括下述構成組群：0.1%至25.0%以重量計的非離子性親水化劑、0.1%至15.0%以重量計的具有莫耳質量為 < 500 g/mol之其他多醇及0.1%至3.0%以重量計的其他輔劑或添加劑，尤其是乳化劑、殺菌劑、老化穩定劑。

【0096】 以本專利申請案為基礎的研究令人驚訝地證明，當對於分散體所加的水不是以一個步驟而是以兩個連續步驟添加時，獲得特別穩定的分散體。

【0097】 相比於先前技術，隨著根據本發明方法用於產生穩定的分散體需要低很多的能量輸入。US 4,879,322，其相比於其他先前技術同樣敘述降低的能量輸入，藉由轉子及定子之組合達成此。於此缺點是使用移動部件導致增加的水。在所述的系統中還局部發生不同的剪切力，及這些能夠導致不同黏度的分散體，因為分散體的黏度係取決於剪切力。

【0098】 裝置

【0099】 本發明之進一步實施例關於一種適於進行用於連續製造水性聚胺基甲酸酯分散體之方法的裝置，包含

- a) 第一混合元件M1，其具有至少一個第一入口Z1及至少一個第二入口Z2，所述入口經設置以使得來自兩個入口的液體能夠同時地被引入所述混合元件內；
- b) 第二混合元件M2，其連接到該混合元件M1及至少一個入口Z3，以使從M1及入口所提取的液體能夠同時地被引入所述混合元件內；及
- c) 混合元件M3，其連接到該混合元件M2及至少一個入口Z4，以使從M2及Z4所提取的液體能夠同時地被以引入該混合元件M3內。

【0100】 在第一較佳實施例中，該入口Z1被設計為用於供應至少一種預聚物溶液及入口Z2被設計為用於供應至少一種鏈延伸劑之溶液。此外，Z3及Z4被設計為供應水。

【0101】 在第二較佳實施例中，該入口Z1被設計為供應至少一種預聚物溶液及入口Z2被設計為供應水。此外，Z3被設計為供應水及Z4被設計為供應至少一種的鏈延伸劑溶液。

【0102】 在較佳實施例中，連接該混合元件M1、M2及M3以使得液體能夠以最少時間延遲從M1輸送至M2及之後從M2輸送至M3。

【0103】 在更佳實施例中，延遲區被設置在M1與M2之間，M2與M3之間或在M3之後，以使得離開混合元件之液體在它被導入下個混合元件內或從該裝置被排出之前通過該延遲區。較佳地，該延遲區採用管子或軟管之形式。更佳地，該延遲區係由複數個串聯排列的區段所形成，如此使在該延遲區的延遲時間可藉改變該延遲區的長度來調節。若串聯排列更多的區段時，則延遲時間延長。若減少區段的數目，則延遲時間縮短。

【0104】 在較佳實施例中，選自包括VZ1、VZ2及VZ3之構成組群的延遲區之至少一者包含至少一個不同於M1、M2或M3之混合元件。合適的混合元件為彼等得自靜態混合器之組群。特別合適的靜態混合器為彼等在層流範圍內亦給予良好混合者。非常特別合適的靜態混合器為彼等設計還以得自Sulzer Ltd., Winterthur, Switzerland之SMX型號的形式供應者。

【0105】 在本發明之較佳實施例中，對於有機溶劑之額外進料器係配置在該混合元件M1、M2及M3中。作為替代方式，該溶劑可被導入該進料器Z1、Z2、Z3或Z4內。適宜為於此該溶劑在各個進料器開始進入該混合元件內之前很快地被供應。

【0106】 用於液體之進料器可為此項技術領域熟悉者已知的裝置，較佳為管子或軟管。明顯的是該進料器及必要的閥與密封件對於流經該進料器的液體必須是穩定的。

【0107】 在較佳實施例中，該入口被連接到適用於容納欲由各個進料器引入的液體之儲存容器。較佳地，各進料器被連接到至少1、2或3個儲存容器。

【0108】 若使用複數個進料器用於將相同液體引入相同或不同混合元件內時，適宜是連接所述進料器到一單個儲存容器。

【0109】 將該液體經過進料器輸送到該混合元件內能夠以此項技術領域熟悉者已知的任意方式進行。適宜係予以使用一或多個泵。另外適宜是憑藉液體的自身重量輸送，係基於該儲存容器被安裝在比該混合元件更高處以從儲存容器被供應。按照本發明亦藉升高的壓力輸送。

【0110】 進料器的尺寸必須係使其在予以藉所選用的輸送方法可達到的流速下，產生符合根據本發明方法之要求的容積流速。

【0111】 用途

【0112】 在進一步實施例中，本發明關於一種微結構化的混合元件之用途係用於連續生產水性聚胺基甲酸酯分散體之方法。

【0113】 適宜係予以在本申請案中所述方法用於連續生產水性聚胺基甲酸酯分散體。

【0114】 較佳地，在本發明用途之情況下，在該混合元件中的能量輸入為低於 20 W/cm^3 ，更佳低於 10 W/cm^3 ，甚佳低於 5 W/cm^3 ，甚佳低於 2.5 W/cm^3 及最佳低於 1 W/cm^3 。

【0115】 在進一步較佳實施例中，本發明關於具有可變的滯留時間之延遲區於用於連續生產水性聚胺基甲酸酯分散體之方法之用途。

【0116】 適宜係予以在本申請案中所述的方法用於連續生產水性聚胺基甲酸酯分散體。

【0117】 在進一步實施例中，本發明關於在本申請案中所述的一種裝置於用於連續生產水性聚胺基甲酸酯分散體之方法之用途。

【0118】 圖式：

【0119】 圖1顯示用於進行根據本發明方法之裝置的示意結構。混合元件M1具有二個進料器Z1及Z2。離開混合元件M1之液流被引導至第二混合元件M2內，在此其他液流經由進料器Z3被計量入。在混合元件M1與M2之間的連接可選擇性含有延遲區VZ1。離開混合元件M2之液流被引導至第三混合元件M3內，在此其他液流經由進料器Z4被計量入。在混合元件M2與M3之間的連接可選擇性含有延遲區VZ2。此外，延遲區VZ3可選擇性被連接到混合元件M3之出口。

【圖式簡單說明】

【0120】 圖1顯示用於實現根據本發明方法之裝置的示意結構。

【實施方式】

【0121】 下述操作實施例僅供作描述本發明。它們不意欲侷限申請專利範圍之保護範疇。

【0122】 實施例1 (本發明)：

【0123】 1.1 原料

【0124】 聚酯 170 HN (170 HN)：由己二酸、己烷-1,6-二醇及新戊二醇形成的聚酯多醇，具有莫耳質量為1700 g/mol (BAYER AG, DE, Leverkusen)

【0125】 Desmodur H (HDI)：六亞甲基二異氰酸酯(BAYER AG, DE, Leverkusen)

【0126】 乙二胺(EDA, ALDRICH, DE)

【0127】 AAS溶液：2-(2-胺乙基胺基)乙烷磺酸之鈉鹽之45%水性溶液(BAYER AG, Leverkusen, DE)

【0128】 1.2 方法

【0129】 固體含量(SC)按照DIN-EN ISO 3251測定。

【0130】 中值粒徑(MPS)藉由光相關光譜儀(photocorrelation spectroscopy) (Malvern Instruments，型號：Zetasizer 1000)之方式測定。

【0131】 NCO含量按照DIN-ISO 11909藉容積裝置測定。

【0132】 PU分散體之機械性質在如下述生產的游離薄膜上測定：

【0133】 在由兩個能夠以精確距離設定的拋光輥構成的膜塗敷器(film applicator)中，將離型紙插入後輥(rear roll)的前頭。一測隙規(feeler gauge)用以設定紙與前輥(front roll)之間的距離。這距離相對應於產生塗佈之(濕)膜厚度及能被設定至各塗料之所期望的塗敷。還可以數種塗料連續地塗佈。

【0134】 欲塗敷單獨的塗料，該產物，在黏度已藉添加陰離子丙烯酸系聚合物調節至4500 mPa·s之後，被倒入紙與前輥之間的溝槽內；該離型紙被垂直向下拉開，在紙上形成對應薄膜。若欲塗敷數種塗料時，各單獨的塗料經乾燥及重新插入紙。

【0135】 乾燥條件：70°C下乾燥，之後於150°C下3分鐘

【0136】 1.3 連續預聚物合成

【0137】 由170 HN 聚酯(30.6重量%)、HDI(5.4重量%)及丙酮(64.0重量%)構成的預聚物(90.7重量%)在混合器M1中與一由AAS溶液(19.9重量%)、EDA(3.1重量%)及水(77.0重量%)構成的鏈延伸劑(9.3重量%)於40°C下混合及在延遲區VZ1中留置於40°C下反應5分鐘。

【0138】 該混合物(70.2重量%)在混合器M2中與第一部分的水(11.9重量%)於40°C下混合。其後，在混合器M3中與第二部分的水(17.9重量%)混合之前，該混合物運行經過延遲區VZ2為時約2分鐘。重量百分比以該分散體的總重量為基準。

【0139】 產生的混合物被引導經過延遲區VZ3另為時 < 1分鐘，之後產物容器中被收集。剩餘的丙酮於40°C及120毫巴壓力下從這粗分散體被蒸除，產生了具有表1列示特性之不含溶劑、儲存穩定

的聚胺基甲酸酯分散體。

【0140】 表1：實施例分散體之特性

Ex.	SC [重量 %]	pH	MPC [nm]	100% 模量 [N/mm ²]	抗拉強度 [N/mm ²]	斷裂伸長度 [重量%]
1	41.0	6.1	249	1.6	40.6	1778

【0141】 實施例2至8：

【0142】 原料及方法：

【0143】 LB 25：以環氧乙烷/環氧丙烷為基底的單官能的聚醚具有一環氧乙烷含量為84%，OH數25，Mn = 2250 g/mol (Covestro AG, DE)。

【0144】 Desmophen 1652：線性聚酯二醇具分子量Mn為2000 g/mol (Covestro AG, DE, Leverkusen)。

【0145】 Desmophen C2200：線性聚碳酸酯二醇具分子量為2000 g/mol (Covestro AG, DE, Leverkusen)。

【0146】 聚酯 225 B：線性聚酯二醇具分子量為2250 g/mol (Covestro AG, DE, Leverkusen)。

【0147】 IPDI：Desmodur I，異佛爾酮二異氰酸酯(Covestro AG, DE)。

【0148】 HDI：Desmodur H，1,6-六亞甲基二異氰酸酯(Covestro AG, DE)。

【0149】 H12MDI：Desmodur W，二環己基甲烷-4,4 二異氰酸酯(Covestro AG; DE, Leverkusen)。

【0150】 IPDA：異佛爾酮二胺(Covestro AG, DE)。

【0151】 AAS：二胺基磺酸鹽，鈉鹽，45%於水， $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ (Covestro AG, DE)。

【0152】 DEA：二乙醇胺(Aldrich, DE)

【0153】 EDA：乙二胺(Aldrich, DE)

【0154】 DMPA：二羥甲基丙酸 (Aldrich, DE)

【0155】 TEA：三乙胺 (Aldrich, DE)

【0156】 PUD：聚胺基甲酸酯分散體

【0157】 在連續方法中所用的預聚物之合成之標準程序：

【0158】 將多醇或多醇混合物加入一具16 L容積的不鏽鋼反應器內及加熱達至70°C。一旦當達到該溫度時將多異氰酸酯或多異氰酸酯混合物在數分鐘內加入及將該反應溫度提高至100°C。攪拌該反應混合物直到達到理論的NCO值為止及將該預聚物冷卻下降至90°C。添加丙酮以獲得具固體含量為50 wt-%之澄清且無色溶液。該NCO值根據DIN-EN ISO 11909測定。

【0159】 實施例2：

【0160】 以聚酯二醇(PE 225 B) (34.1 wt%)、IPDI (1.5 wt%)、HDI (2.3 wt%)及丙酮(56.9 wt%)為基底的預聚物(94.8 wt%)在M1中與一由AAS-溶液(19.3 wt%)、DEA (3.8 wt%)及水(76.9 wt%)組成的鏈延伸劑(5.2 wt%)於48°C下混合。該反應係在一熱交換器VZ1中於48°C下發生。

【0161】 該混合物(64.6 wt%)與第一部分的水在閥混合器中於48°C下混合。在混合器M2中加入第一部分的水(14.2 wt%)。在一短暫滯留時間之後將該混合物與第二部分的水(21.2 wt%)在M3中混合。

【0162】 收集所獲得的分散體及於40°C及120毫巴壓力下將丙酮蒸除。

【0163】 不含溶劑的PU分散體之性質如下述測定：

【0164】 固體含量(SC)之測定係依DIN-EN ISO 3251完成的。

【0165】 均粒徑(mean particle size)之測定係透過動態光散射器(Malvern Instruments，型式：Zetasizer 1000)完成的。

【0166】 pH值之測定係依DIN 19621完成的。

【0167】 不含溶劑的PU分散體之特性化係相同於實施例2至7進行及列示於表5。對於該產物端及該溶劑端在閥混合器M1、M2及M3處的壓力降列示於表6。

【0168】 比較例2a (批次方法)：

【0169】 將2.4 wt%的HDI及1.6 wt%的IPDI於60°C下加至36.0

wt% PE 225 B中及之後於80°C下反應成預聚物直到到達理論的NCO值(NCO-1 = 1.18 %)為止。於80°C下添加60.0 wt%的丙酮，將該混合物冷卻至48°C及溶解該預聚物。

【0170】 將5.2 wt%的鏈延伸溶液，其以由DEA (3.8 wt%)及水(76.9 wt%)構成的AAS-溶液(19.3 wt%)為基底，加至94.8 wt%的預聚物中。該溶液於48°C下攪拌60分鐘。將64.6 wt%的混合物於35.4 wt%的水中分散。於120毫巴及40°C下蒸除丙酮。

【0171】 這實施例顯示連續生產PUDs之方法相比於標準批次方法。對於此兩種技術而言該PUDs的特徵化顯示相同性質。

【0172】 實施例3：

【0173】 該由線性聚酯二醇(DE 1652) (37.2 wt%)、DMPA (1.4 wt%)、IPDI (10.9 wt%)、TEA (1.0 wt%)及丙酮(49.5 wt%)構成的預聚物溶液(55.1 wt%)與第一部分的水(17.7 wt%)在混合器M2中於25°C下混合。在混合器M3中將第二部分的水(27.2 wt%)混入該液體中。

【0174】 該混合物(94.3 wt%)與一鏈延伸劑(5.7 wt%)於25°C下混合。該鏈延伸劑由IPDA (25.4 wt%)及水(74.6 wt%)構成。收集所獲得的分散體及於40°C及120毫巴壓力下蒸除丙酮。

【0175】 比較例3a (批次方法)：

【0176】 將10.9 wt%的IPDI於70°C下加至37.2 wt% DE 1652及1.4 wt% DMPA中及之後於100°C下反應成預聚物直到到達理論的NCO值(NCO-1 = 3.42 %)為止。之後於90°C下加入49.5 wt%的丙酮及於80°C下加入1.0 wt%的TEA。將該混合物冷卻至50°C。

【0177】 將55.1 wt%預聚物分散於44.9 wt%的水中。將以25.4 wt% IPDA及74.6 wt%水為基底的5.7 wt%鏈延伸溶液加至該混合物(94.3 wt%)，及於50°C下進行攪拌120分鐘。之後於120毫巴及40°C下蒸除丙酮。

【0178】 此實施例顯示新技術的靈活性。此實施例顯示相反程序，首先分散預聚物於水及之後混合分散體與鏈延伸溶液，獲得穩定的PUDs。

【0179】 實施例4：

【0180】 由線性聚酯碳酸酯(C2200) (26.9 wt%)、DMPA (1.0 wt%)、IPDI (7.9 wt%)、TEA (0.8 wt%)及丙酮(63.5 wt%)構成的預聚物溶液(92.8 wt%)與鏈延伸劑(7.2 wt%)在混合器M1中於25°C下組合。該鏈延伸劑係以IPDA (19.9 wt%)及水(80.1 wt%)為基底。該反應立即發生。

【0181】 該混合物(62.6 wt%)與第一部分的水(15.0 wt%)在M2中於25°C下混合及第二部分的水(22.5 wt%)在M3中被加入。收集所獲得的分散體及於40°C及120毫巴壓力下蒸除丙酮。

【0182】 比較例4a (批次方法)：

【0183】 將7.9 wt%的IPDI於70°C下加至26.9 wt%C2200及1.0 wt% DMPA中及之後於100°C下反應成預聚物直到達到理論的NCO值(NCO-1 = 3.42 %)為止。之後於90°C下添加63.5 wt%的丙酮及於40°C下添加0.8 wt%的TEA。

【0184】 由19.9 wt% IPDA及80.1 wt%水構成的7.2 wt%的鏈延伸溶液，添加至92.8 wt%的預聚物中。於40°C下進行攪拌15分鐘。將62.6 wt%產物分散於37.4 wt%水中。之後於120毫巴及40°C下蒸除丙酮。

【0185】 實施例4顯示各種多醇類能夠被施用於該系統。在此實施例中使用線性聚碳酸酯二醇。相比於批次方法，該連續方法獲得所期望更小粒徑。

【0186】 實施例5：

【0187】 一由聚酯二醇(PE 225 B) (43.4 wt%)、IPDI (1.9 wt%)、HDI (2.9 wt%)及丙酮(51.8 wt%)構成的預聚物溶液以丙酮稀釋以降低黏度。在混合器M1中該經稀釋的預聚物及該鏈延伸溶液於48°C下混合。該鏈延伸溶液係以由DEA (3.8 wt%)及水(76.9 wt%)構成的AAS-溶液(19.3 wt%)為基底。表2顯示丙酮的稀釋作用及對應的鏈延伸(CE)溶液及水之添加作用。

【0188】 表2：預聚物與調節的CE-溶液之稀釋系列

樣品	預聚物 (wt%)	丙酮 (wt%)	CE-溶液 (wt%)	水 (wt%)
5 a	85.3	9.5	4.7	0.5

5 b	75.8	19.0	4.2	1.0
5 c	66.4	28.4	3.6	1.6

【0189】 將該混合物(70.2 wt%)與第一部分的水(11.9 wt%)在M2中於48°C下混合。在數分鐘的短暫滯留時間之後將第二部分的水(17.9 wt%)混入M3中。

【0190】 收集所獲得的分散體及於40°C及於120毫巴壓力下蒸除丙酮。

【0191】 在這實施例中證明改變預聚物黏度在粒徑上的效果。藉降低黏度及固體含量，該粒徑減小。

【0192】 實施例6：

【0193】 由線性聚酯二醇(DE 1652) (25.9 wt%)、DMPA (1.0 Gew. %)、Desmodur W (8.9 wt%)、TEA (0.7 wt%)及丙酮(63.5 wt%)構成的預聚物溶液(92.4 wt%)與一鏈延伸劑(7.6 wt%)在M1中於25°C下混合。該鏈延伸劑係由DEA (9.0 wt%)、EDA (7.7 wt%)及水(83.4 wt%)構成。

【0194】 將該混合物(63.0 wt%)與第一部分的水(14.8 wt%)在M2中混合及之後將第二部分的水(22.2 wt%)加入M3中。收集所獲得的分散體及於40°C及於120毫巴壓力下蒸除丙酮。

【0195】 比較例6a (批次方法)：

【0196】 將8.9 wt%的Desmodur W於70°C下加至25.9 wt% DE 1652及1.0 wt% DMPA中及之後於100°C下反應成預聚物直到達到理論的NCO值(NCO-1 = 3.29 %)為止。之後於90°C下添加63.5 wt%的丙酮及於40°C下將0.7 wt%的TEA加至該混合物中。

【0197】 將由7.7 wt% EDA、9.0 wt% DEA及83.3 wt%水構成的7.6 wt%的鏈延伸溶液加至92.4 wt%的混合物中。於40°C下進行攪拌15分鐘。將63.0 wt%的產物分散於37.0 wt%水中。之後於120毫巴及40°C下蒸除丙酮。

【0198】 實施例6顯示能夠施用各種多異氰酸酯類。批次vs.連續方法之比較顯示利用新技術能夠獲得更小顆粒(其為所期望的)。

【0199】 實施例7：

【0200】 由聚酯二醇(PE 225 B) (36.0 wt%)、IPDI (1.6 wt%)、HDI (2.4 wt%)及丙酮(60.0 wt%)構成的94.8 wt%的預聚物溶液與一鏈延伸溶液(5.2 wt%)在M1中於48°C下混合。該鏈延伸溶液係以AAS-溶液、DEA及水為基底。添加至該預聚物之確切量列示於表3。

【0201】 表3：AAS-溶液之變量

樣品	預聚物 (wt%)	CE 溶液			
		CE 溶液 (wt%)	H ₂ O (wt%)	DEA (wt%)	AAS (wt%)
7 a	94.8	5.2	78.9	3.8	17.3
7 b	94.8	5.2	74.9	3.8	21.27

【0202】 將第一部分的水(14.1 wt%)在M2中於48°C下加至該混合物(64.6 wt%)中。在M3中加入第二部分的水(21.2 wt%)。收集所獲得的分散體及於40°C及120毫巴壓力下蒸除丙酮。

【0203】 實施例7顯示改變AAS-溶液的用量在PUDs性質上的效果。在混合物中親水性基團的量係相關聯於最終粒子大小。增加AAS-溶液的量減小PUDs的粒徑。

【0204】 實施例8：

【0205】 在這實施例中只有分散體與水是連續完成的。

【0206】 由聚酯二醇(PE 225 B) (34.1 wt%)、IPDI (1.5 wt%)、HDI (2.3 wt%)及丙酮(56.9 wt%)構成的預聚物溶液(94.8 wt%)與一由構成有DEA(3.8 wt%)及水(76.9 wt%)的AAS-溶液(19.3 wt%)組成的鏈延伸劑(5.2 wt%)於48°C下混合。

【0207】 將該混合物(64.6 wt%)與第一部分的水在閥混合器中於48°C下混合。在混合器M2中添加第一部分的水。在短暫滯留時間之後將該混合物與第二部分的水在M3中混合。在M2及M3中所加的水之比例列示於表4，加到最終產物的水總量為35.4 wt%。

【0208】 收集所獲得的分散體及於40°C及120毫巴壓力下蒸除丙酮。

【0209】 表4：在分散步驟期間二-階段水添加之水比例。

樣品	H ₂ O M2 (%)	H ₂ O M3 (%)
----	-------------------------	-------------------------

8 a	10	90
8 b	20	80
8 c	30	70
8 d	40	60
8 e	50	50

【0210】 這實施例顯示在分散步驟中的水比例對PUDs的穩定性的影響。於此，在M2及M3中添加，改變水的比例。只有具水比例為40：60的樣品8d獲得穩定的分散體。

【0211】 表5：不含溶劑的PUDs之特性。

	粒徑 (nm)	pH-值	固體含量 (%)	穩定的/不穩定的 分散體
實施例 2：				
實施例 2 a	191	6.38	40.1	穩定的
實施例 2 批次	150-190	6.0-9.0	39-41	穩定的
實施例 3： 第一分散體之後 CE				
實施例 3 a	286	7.58	22.9	穩定的
實施例 3 批次	173	7.9	34	穩定的
實施例 4：變動多醇				
實施例 4 a	102	8.31	34.76	穩定的
實施例 4 批次	128.3	8.16	35.75	穩定的
實施例 5：變動的預聚物黏度				
實施例 5 a	228.7	6.5	36.4	穩定的
實施例 5 b	174.3	6.4	26.1	穩定的
實施例 5 c	173.3	6.4	16.2	穩定的
實施例 5 d	125.7	7.1	7.2	穩定的
實施例 6：變動 PIC Desmodur W				
實施例 6 a	228	9	36.2	穩定的
實施例 6 批次	292.5	8.7	36.01	穩定的
實施例 7：變動的 AAS-溶液				
實施例 7 a	367	6.02	33.5	穩定的

實施例 7 b	211	6.11	41.3	穩定的
實施例 8：變動的水比例				
實施例 8 a	-	-	-	不穩定的
實施例 8 b	-	-	-	不穩定的
實施例 8 c	-	-	-	不穩定的
實施例 8 d	177	7.4	39.8	穩定的
實施例 8 e	-	-	-	不穩定的

【0212】 表 6：在閥混合器處的壓力降。

實施例	Δp M1	Δp M1	Δp M2	Δp M2	Δp M3	Δp M3
	預聚物	CE 溶液	產物端	水	產物端	水
	bar	bar	bar	bar	bar	bar
2a	0,85	0,75	4,01	0,46	2,55	1,03
3a	0.79	2.59	0.23	0.15	1.02	2.16
4a	1.70	2.11	0.71	0.17	0.20	1.02
5a	0.33	0.14	1.08	0.31	0.75	1.19
5b	0.17	0.16	0.56	0.31	0.43	1.26
5c	0.07	0.16	0.36	0.38	0.29	1.41
5d	0.03	0.24	0.16	0.22	0.18	1.49
6a	0.08	2.35	0.41	0.18	0.21	1.27
7a	0.55	0.24	1.03	0.26	0.30	0.49
7b	0.50	0.37	1.27	0.33	0.51	0.64

【符號說明】

M1、M2、M3	混合元件
Z1、Z2、Z3、Z4	入口
VZ1、VZ2、VZ3	延遲區

申請專利範圍

- 1、一種用於連續生產水性聚胺基甲酸酯分散體之方法，包含下述步驟
 - a) 將至少一種預聚物及至少一種鏈延伸劑同時引入混合元件M1內；
 - b) 隨後將在方法步驟a)中形成的該鏈延伸的預聚物及水同時引入混合元件M2內；及
 - c) 隨後將在方法步驟b)中形成的混合物及水同時引入混合元件M3內，以形成水性聚胺基甲酸酯分散體。
- 2、根據申請專利範圍第1項之方法，其中所加之水總量的1%至99%以重量計係添加在混合元件M2中，及其餘至100%以重量計係添加在混合元件M3中。
- 3、一種用於連續生產水性聚胺基甲酸酯分散體之方法，包含下述步驟
 - a) 將至少一種預聚物及水同時引入混合元件M1內；
 - b) 隨後將在方法步驟a)中形成的混合物及水同時引入混合元件M2內；及
 - c) 隨後將在方法步驟b)中形成的混合物及至少一種鏈延伸劑同時引入混合元件M3內，以形成水性鏈延伸的聚胺基甲酸酯分散體。
- 4、根據申請專利範圍第3項之方法，其中所加之水總量的1%至99%以重量計係添加在混合元件M1中，及其餘至100%以重量計係添加在混合元件M2中。
- 5、根據申請專利範圍第1至4項任一項之方法，更包含至少一個下述步驟
 - a1) 流經介於混合元件M1與M2之間的延遲區VZ1；
 - b1) 流經介於混合元件M2與M3之間的延遲區VZ2；及
 - c1) 流經在混合元件M3之後的延遲區。
- 6、根據申請專利範圍第1至5項任一項之方法，其中該預聚物已溶解於有機溶劑中。

- 7、 根據申請專利範圍第1至6項任一項之方法，其中該些混合元件為靜態混合元件。
- 8、 根據申請專利範圍第7項之方法，其中該些混合元件為微結構的靜態混合元件。
- 9、 根據申請專利範圍第1至8項任一項之方法，其中在該些混合元件M1或M2或M3之至少一者中的能量輸入為低於 20 W/cm^3 。
- 10、 根據申請專利範圍第1至9項任一項之方法，其中該預聚物係由己二酸、己烷-1,6-二醇及新戊二醇形成的聚酯，及六亞甲基二異氰酸酯所製備。
- 11、 根據申請專利範圍第1至10項任一項之方法，其中該鏈延伸劑為2-(2-胺乙基胺基)乙烷磺酸。
- 12、 根據申請專利範圍第1至11項任一項之方法，其中使用根據申請專利範圍第10項之預聚物及根據申請專利範圍第11項之鏈延伸劑之組合。
- 13、 一種適於進行連續生產水性聚胺基甲酸酯分散體之方法的裝置，包含
 - a) 第一混合元件M1，其具有至少一個第一入口Z1及至少一個第二入口Z2，所述入口經設置以使來自兩個入口的液體能夠同時地被引入所述混合元件內；
 - b) 第二混合元件M2，其連接到該混合元件M1及至少一個入口Z3，以使從M1及該入口抽取的液體能夠同時地被引入所述混合元件內；及
 - c) 混合元件M3，其連接到該混合元件M2及至少一個入口Z4，以使從M2及Z4抽取的液體能夠同時地被引入該混合元件M3內。
- 14、 根據申請專利範圍第13項之裝置，其中
 - a) 該進料器Z1係連接到至少一個用於至少一種預聚物的至少一種溶液之儲存容器；
該進料器Z2係連接到至少一個用於至少一種鏈延伸劑的至少一種溶液之儲存容器；及

該進料器Z3及Z4係連接到至少一個用於水之儲存容器；

或

b) 該進料器Z1係連接到至少一個用於至少一種預聚物的至少一種溶液之儲存容器；

該進料器Z2及Z3係連接到至少一個用於水之儲存容器；

及

該進料器Z4係連接到至少一個用於至少一種鏈延伸劑的至少一種溶液之儲存容器。

- 15、根據申請專利範圍第13或14項之裝置，更包含延遲區VZ1、VZ2或VZ3，或該些延遲區中二或三者之組合。
- 16、根據申請專利範圍第15項之裝置，其中該些延遲區的長度是可變動的。
- 17、一種靜態混合元件於連續生產水性聚胺基甲酸酯分散體之用途。
- 18、一種根據申請專利範圍第13至16項任一項之裝置於連續生產水性聚胺基甲酸酯分散體之用途。
- 19、根據申請專利範圍第17或18項之用途，其中在該些混合元件中的能量輸入為低於 10 W/cm^3 。

圖式

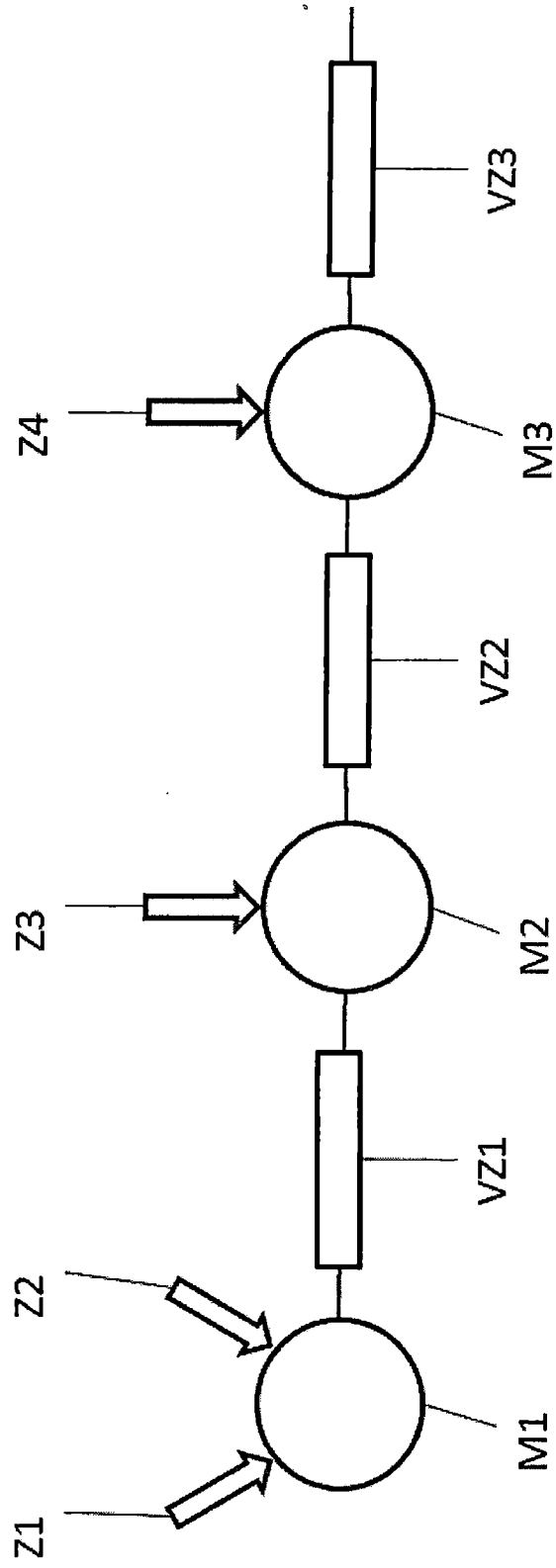


圖 1