(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101610832 B
(45)授权公告日 2015.01.21

(21)申请号 200780051515.2
(22)申请日 2007.12.19
(30)优先权数据
60/875,657 2006.12.19 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2009.08.19
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2007/088189 2007.12.19
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2008/077116 EN 2008.06.26
(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州
(72)发明人 肯尼思·斯卡格斯 贝德里·厄德姆 保罗·吉利斯
(74)专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 11484
代理人 张永新
(51)Int.Cl.
B01F 3/08(2006.01)
B01F 7/00(2006.01)
(56)对比文件
GB 1390180 A,1975.04.09,
CN 2480050 Y,2002.03.06,
US 2904407 A,1959.09.15,
CN 1541758 A,2004.11.03,
CN 1165526 A,1997.11.19,
CN 2565532 Y,2003.08.13,
审查员 武立民

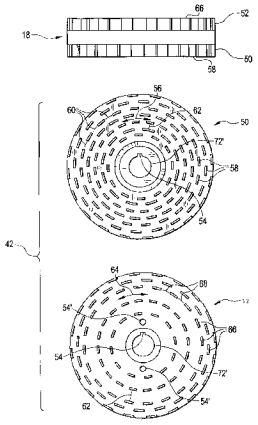
权利要求书1页 说明书8页 附图7页

(54)发明名称

制备分散体的设备和制备分散体的方法

(57)摘要

本发明涉及制备分散体的设备和制备分散体的方法。用于制备分散体的设备包括:第一定子,第二定子,包封所述第一定子和所述第二定子的外壳,置于所述第一定子和所述第二定子之间由此形成第一室和第二室的转子,进入所述第一室的至少一个第一入口,以及从所述第二室引出的至少一个出口。该设备可任选包括进入所述第二室的至少一个附加的第二入口。制备聚氨酯分散体的方法包括下列步骤:(1)提供用于制备分散体的设备,其包括:第一定子,第二定子,包封所述第一定子和所述第二定子的外壳,置于所述第一定子和所述第二定子之间由此形成第一室和第二室的转子,进入所述第一室的至少一个第一入口,从所述第二室引出的至少一个出口,以及任选的进入所述第二室的一个或多个附加的第二入口;(2)将预聚物相和含水相经所述第一入口引入所述第一室;(3)在所述含水相中使所述预聚物相乳化;(4)由此产生预聚物乳液;(5)经所述第二入口将增链剂引入所述第二室内的乳液中;(6)使所述预聚物增链;以及(7)由此产生聚氨酯分散体。



CN 101610832 B

1. 一种制备聚氨酯分散体的方法，其包括下面步骤：

提供用于制备分散体的设备，该设备包括：

第一定子；

第二定子；

包封所述第一定子和所述第二定子的外壳；

转子，其中所述转子置于所述第一定子和所述第二定子之间由此形成第一室和第二室，其中所述第一室为高剪切室，而所述第二室为低剪切室；

进入所述第一室的至少一个第一入口；

从所述第二室引出的至少一个出口；以及

进入所述第二室的至少一个第二入口；

将预聚物相和含水相经所述第一入口引入所述第一室；

在所述含水相中使所述预聚物相乳化；

由此产生预聚物乳液；

经所述第二入口将增链剂引入所述第二室内的所述乳液中；

使所述预聚物增链；以及

由此产生聚氨酯分散体。

2. 根据权利要求 1 制备聚氨酯分散体的方法，其中所述第二定子具有的环形定子齿的数目少于所述第一定子。

3. 根据权利要求 1 制备聚氨酯分散体的方法，其中所述转子具有第一表面和第二表面，并且所述第二表面具有的环形转子齿的数目少于所述第一表面。

4. 一种制备聚合物分散体、乳液或胶乳的方法，其包括下面步骤：

提供用于制备分散体的设备，该设备包括：

第一定子；

第二定子；

包封所述第一定子和所述第二定子的外壳；

转子，其中所述转子置于所述第一定子和所述第二定子之间由此形成第一室和第二室，其中所述第一室为高剪切室，而所述第二室为低剪 切室；

进入所述第一室的至少一个第一入口；

从所述第二室引出的至少一个出口；以及

任选的，进入所述第二室的至少一个第二入口；

将聚合物相和含水相经所述第一入口引入所述第一室；

在所述含水相中使所述聚合物相乳化；

由此产生聚合物乳液；

任选地，经所述任选的第二入口将稀释相引入所述第二室；以及

由此产生所述聚合物分散体、乳液或胶乳。

5. 根据权利要求 4 制备聚合物分散体的方法，其中所述第二定子具有的环形定子齿的数目少于所述第一定子。

6. 根据权利要求 4 制备聚合物分散体的方法，其中所述转子具有第一表面和第二表面，并且所述第二表面具有的环形转子齿的数目少于所述第一表面。

制备分散体的设备和制备分散体的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制备分散体的设备和制备分散体的方法。本发明还涉及用于制备乳液、悬浮液和胶乳的设备以及它们的制备方法。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请是非临时性申请，要求 2006 年 12 月 19 日提交的标题为“制备分散体的设备和制备分散体的方法”的美国临时专利申请 60/875,657 的优先权，将该临时专利申请的教导犹如完全再现于下文中那样并入本文。

背景技术

[0004] 聚氨酯分散体在不同领域中的用途是广为人知的。可采用不同方法如利用各种设备的间歇法或连续法来制备这样的分散体。

[0005] 美国专利 6,720,385 披露了由包含多异氰酸酯组分和多元醇组分的预聚物配制剂制备的含水聚氨酯胶乳，其中 5 ～ 40wt％的所述多元醇组分是环氧乙烷，其呈用作环氧丙烷或更高级氧化烯烃的聚氧化烯多元醇的封端的环氧乙烷形式，并且不超过 45wt％的多元醇组分是环氧乙烷。

[0006] 美国专利 5,959,027 披露了一种具有窄的分子量多分散性和亚微米粒度的聚氨酯 / 脲 / 硫脲胶乳，其通过下面方法制备：首先制备聚氨酯 / 脲 / 硫脲预聚物的高内相比 (high internal phase ratio，HIPR) 乳液，再使该乳液与增链剂在能形成聚合物胶乳的条件下接触。

[0007] 美国专利 5,688,842 披露了一种在没有相转化的情况下制备高内相比乳液的方法，其包括下面步骤：a) 在乳化和稳定化量的表面活性剂的存在下，将流速 R_1 的连续相液体流料和流速 R_2 的分散相液体流料连续地并入分散剂中；以及 b) 借助足量的剪切来混合这些合并流料，同时使 R_2 ： R_1 足够恒定，从而在没有相转化或将内相逐步分配至外相中的情形下形成高内相比乳液；其中 R_2 ： R_1 涵盖一定的范围，该范围的下限通过高内相比乳液的体积平均粒度开始显示对 R_2 ： R_1 反相关性时所处的点来定义，而其中该范围的上限是刚刚小于高内相比乳液的相转化发生时的 R_2 ： R_1。

[0008] 美国专利 5,539,021 披露了一种在没有相转化的情况下制备高内相比乳液的方法，其包括下面步骤：a) 在乳化和稳定化量的表面活性剂的存在下，将流速 R_1 的连续相液体流料和流速 R_2 的分散相液体流料连续地并入分散剂中；以及 b) 借助足量的剪切来混合这些合并流料，同时使 R_2 ： R_1 足够恒定，从而在没有相转化或将内相逐步分配至外相中的情形下形成高内相比乳液；其中 R_2 ： R_1 涵盖一定的范围，该范围的下限通过高内相比乳液的体积平均粒度开始显示对 R_2 ： R_1 反相关性时所处的点来定义，而其中该范围的上限是刚刚小于高内相比乳液的相转化发生时的 R_2 ： R_1。

[0009] 美国专利 4,742,095 披露了一种制备含水聚氨酯 - 脲分散体的连续方法：(a) 在低剪切的定子 - 转子动态混合器中使可乳化的异氰酸酯封端的预聚物与含水介质混合，所述混合器的工作速度为约 500 ～ 8000rpm，采用的混合功率为约 0.3 ～ 10.0 瓦特 / 厘米 ^{3}，

混合物体积为至少约 0.1 升，所述含水介质和所述预聚物的平均停留时间为约 1 ～ 30 秒，通过该动态混合器的总流速为至少约 50kg/h ；以及 (b) 使在 (a) 中制备的已分散的异氰酸酯封端的预聚物与多胺增链剂反应，从而形成含水聚氨酯 - 脲分散体。

[0010] 美国专利申请公开 2004/0242764 披露了一种通过用水使氨基甲酸酯预聚物乳化并完成增链来制备聚氨酯乳液的方法，所述氨基甲酸酯预聚物基本上不含有机溶剂并且每个分子含有至少两个异氰酸酯基团。

[0011] 尽管存在开发更稳定的分散体的研究努力，但是仍然需要改进的设备，以产生具有最优的粒度、固体水平含量和减少的污垢的分散体 ；此外，还需要制备这样的分散体的改进方法。

发明内容

[0012] 本发明涉及制备分散体的设备和制备分散体的方法。用于制备分散体的设备包括 ：第一定子，第二定子，包封所述第一定子和所述第二定子的外壳，置于所述第一定子和所述第二定子之间由此形成第一室和第二室的转子，进入所述第一室的至少一个第一入口，以及从所述第二室引出的至少一个出口。该设备可任选地包括进入所述第二室的至少一个附加的第二入口。制备聚氨酯分散体的方法包括下列步骤 ：(1) 提供用于制备分散体的设备，其包括 ：第一定子，第二定子，包封所述第一定子和所述第二定子的外壳，置于所述第一定子和所述第二定子之间由此形成第一室和第二室的转子，进入所述第一室的至少一个第一入口，从所述第二室引出的至少一个出口，以及任选的进入所述第二室的一个或多个附加的第二入口 ；(2) 将预聚物相和含水相经所述第一入口引入所述第一室 ；(3) 在所述含水相中使所述预聚物相乳化 ；(4) 由此产生预聚物乳液 ；(5) 经所述第二入口将增链剂引入所述第二室内的乳液中 ；(6) 使所述预聚物增链 ；以及 (7) 由此产生聚氨酯分散体。

附图说明

[0013] 为了说明本发明，图中示出了示例性形式 ；然而应理解，本发明不受限于所示出的精确排列和工具。

[0014] 图 1 是根据本发明制备分散体的设备的第一实施方案 ；

[0015] 图 2 是图 1 中制备分散体的设备的分解图 ；

[0016] 图 3 是第一定子的平面图 ；

[0017] 图 4A 是第二定子的平面图 ；

[0018] 图 4B 是末端封盖的平面图 ；

[0019] 图 5A 是转子的高位侧视图 ；

[0020] 图 5B 是图 5A 转子的第一表面的平面图 ；

[0021] 图 5C 是图 5A 转子的第二表面的平面图 ；以及

[0022] 图 6 是根据本发明制备分散体的设备的第二实施方案。

具体实施方式

[0023] 参考附图 (其中同样的附图标记指示同样的元件)，在图 1 和 2 中显示了制备根据本发明的分散体的设备 10 的第一实施方案。参考图 1-5，用于制备分散体的设备 10 包括 ：

第一定子 12，第二定子 14，包封第一定子 12 和第二定子 14 的外壳 16，置于所述第一定子 12 和所述第二定子 14 之间由此形成第一室（未示出）和第二室（未示出）的转子 18，进入所述第一室（未示出）的至少一个第一入口 20，以及从所述第二室（未示出）引出的至少一个出口 22。所述用于制备分散体的设备 10 可任选包括进入所述第二室（未示出）的至少一个附加的第二入口 24。

[0024] 参考图 1-2，外壳 16 可以具有任何形状；例如，外壳 16 可呈圆柱形。外壳 16 包封第一定子 12 和第二定子 14。

[0025] 参考图 1、2 和 3，第一定子 12 可以具有任何形状；例如，第一定子 12 可呈圆形。第一定子 12 还可包括通道 72。第一定子 12 可装备任意数量的大致为环形的定子齿 26；例如，所述第一定子 12 可装备至少两个大致为环形的定子齿 26。此外，所述第一定子 12 可比所述第二定子 14 多装备至少一个大致为环形的定子齿 26。大致为环形的定子齿 26 各自在圆周方向上装备多个梳形齿 28。狭缝 30 位于所述多个梳形齿 28 各自之间。所述大致为环形的定子齿 26 可进一步相互间隔任何间距 32。大致为环形的定子齿 26 之间的间距 32 可以是适于促进所述第一室（未示出）中的剪切力高于所述第二室（未示出）中的剪切力的间距；例如，在大致为环形的定子齿 26 之间的间距 32 可以小于如图 5B 中所示的第二定子 14 的大致为环形的定子齿 34 之间的间距 40，这将更具体描述于下文中。第一定子 12 可进一步包括至少一个第一入口 20。例如，第一定子 12 可包括一个或多个附加的第一入口 20’和 / 或 20”。作为选择，参考图 6，用于制备分散体的设备 10 可装备第一入口 21，其中第一入口 21 经所述通道 72 与第一室（未示出）流体相通。作为选择，用于制备分散体的设备 10 可装备入口 20、20’、20”、和 / 或 21（未示出）的组合。第一定子 12 可进一步包括用于与第二定子 14 连接的装置 42。用于连接的装置 42 包括但不限于联锁机构、螺母和螺栓、以及螺钉。

[0026] 参考图 1、2 和 4A，第二定子 14 可以具有任何形状；例如，第二定子 14 可呈圆形。第二定子 14 可装备任意数量的大致为环形的定子齿 34；例如，所述第二定子 14 可装备至少两个大致为环形的定子齿 34。此外，所述第二定子 14 可比所述第一定子 12 少装备至少一个大致为环形的定子齿 34。大致为环形的定子齿 34 各自在圆周方向上装备多个梳形齿 36。狭缝 38 位于所述多个梳形齿 36 各自之间。所述大致为环形的定子齿 34 可相互间隔任何间距 40。大致为环形的定子齿 34 之间的间距 40 可以是适于促进所述第二室（未示出）中的剪切速率低于所述第一室（未示出）中的剪切速率的间距；例如，在大致为环形的定子齿 34 之间的间距 40 可以大于如图 2 中所示的第一定子 12 的大致为环形的定子齿 26 之间的间距 32，这将更具体描述于下文中。第二定子 14 可进一步包括至少一个出口 22。第二定子 14 可任选地包括至少一个第二入口 24。例如，第二定子 14 可包括附加的第二入口 24’和 / 或 24”。第二定子 14 可进一步包括用于与第一定子 12 连接的装置 46。用于连接的装置 46 包括但不限于联锁机构、螺母和螺栓、以及螺钉。

[0027] 参考图 1、2 和 4B，用于制备分散体的设备 10 可进一步包括末端封盖 48。末端封盖 48 可包括至少一个出口 22。末端封盖 48 可任选地包括至少一个第二入口 24。例如，末端封盖 48 可包括附加的第二入口 24、24’和 / 或 24”。末端封盖 48 可进一步包括用于将所述第二定子 14 与第一定子 12 连接的装置 46。用于连接的装置 46 包括但不限于联锁机构、螺母和螺栓、以及螺钉。

[0028] 参考图 1、2 和 5A-C，转子 18 可以具有任何形状；例如，转子 18 可以呈盘形。例如，转子 18 可装备通道 72'。转子 18 包括第一表面 50 和第二表面 52。第一表面 50 与第一定子 12 互补，而第二表面 52 与第二定子 14 互补。第一表面 50 与所述第一定子 12 并置，由此形成所述第一室（未示出）。所述第二表面 52 与所述第二定子 14 并置，由此形成所述第二室。转子 18 可进一步包括用于与连接至功率源例如电动机（未示出）的转动轴（未示出）连接的装置 54。用于与转动轴（未示出）连接的装置 54 包括但不限于联锁机构、螺母和螺栓、以及螺钉。第一表面 50 可装备任意数量的大致为环形的转子齿 56；例如，所述第一表面 50 可装备至少两个大致为环形的转子齿 56。此外，所述第一表面 50 可比所述第二表面 52 多装备至少一个大致为环形的转子齿 56。大致为环形的转子齿 56 各自在圆周方向上装备多个梳形齿 58。狭缝 60 位于所述多个梳形齿 58 各自之间。所述大致为环形的转子齿 56 可相互间隔任何间距 62。大致为环形的转子齿 56 之间的间距 62 可以是适于促进所述第一室（未示出）中的剪切力高于所述第二室（未示出）中的剪切力的间距；例如，在大致为环形的转子齿 56 之间的间距 62 可以小于所述第二表面 52 的大致为环形的转子齿 64 之间的间距 70，这将更具体描述于下文中。第二表面 52 可装备任意数量的大致为环形的转子齿 64；例如，所述第二表面 52 可装备至少两个大致为环形的转子齿 64。此外，所述第二表面 52 比所述第一表面 50 可少装备至少一个大致为环形的转子齿 64。大致为环形的转子齿 64 各自在圆周方向上装备多个梳形齿 66。狭缝 68 位于所述多个梳形齿 66 各自之间。所述大致为环形的转子齿 64 可相互间隔任何间距 70。大致为环形的转子齿 64 之间的间距 70 可以是适于促进所述第二室（未示出）中的剪切力低于所述第一室（未示出）中的剪切力的间距；例如，在大致为环形的转子齿 64 之间的间距 70 可以大于所述第一表面 50 的大致为环形的转子齿 56 之间的间距 62，这将更具体描述于下文中。

[0029] 参考图 1 和 6，用于制备分散体的设备 10 可进一步包括用于与功率源连接的装置 74。用于与功率源连接的装置 74 包括但不限于联锁机构、螺母和螺栓、以及螺钉。

[0030] 参考图 4B，设备 10 可进一步包括常规的冷却系统。常规的系统可包括与出口 49 流体相通的冷却入口 47，由此在末端封盖 48 或外壳 16 的外层上形成冷却区（未示出）。冷却入口 47 可装配冷却液，其中该冷却液流经所述冷却区，再经冷却出口 49 流出从而冷却设备 10。

[0031] 本发明结合例如制备聚氨酯分散体的方法得到进一步描述；然而，本发明并不局限于此，并且其它聚合物分散体可通过用于制备分散体的设备 10 制备。

[0032] 在操作中，将预聚物相（这将更具体描述于下文中）经第一入口 20 引入所述第一室，而将含水相（这将更具体描述于下文中）和表面活性剂（这将更具体描述于下文中）经第一入口 20' 和 / 或入口 20" 同时引入所述第一室（未示出）。通过高剪切力使该预聚物乳化至含水相中，由此形成预聚物乳液。然后使该预聚物乳液进入所述第二室（未示出），并使增链剂（这将更具体描述于下文中）经所述第二入口 24 引入所述第二室。通过低剪切力使所述预聚物增链，由此形成聚氨酯分散体。该聚氨酯分散体经出口 22 离开所述第二室（未示出）。

[0033] 在作为选择的操作中，将聚合物相（这将更具体描述于下文中）经第一入口 20 引入所述第一室，而将含水相（这将更具体描述于下文中）和表面活性剂（这将更具体描述于下文中）经第一入口 20' 和 / 或入口 20" 同时引入所述第一室（未示出）。通过高剪切

力使该聚合物相乳化至所述含水相中，由此形成聚合物乳液。然后使该聚合物乳液进入所述第二室（未示出），以及可任选地将稀释相（这将更具体描述于下文中）经所述第二入口24引入所述第二室，例如，从而通过低剪切力稀释聚合物分散体由此形成聚合物分散体。该聚合物分散体经出口 22 离开所述第二室（未示出）。

[0034] 本文所用术语“预聚物相”是指含聚氨酯预聚物的流料。所述聚氨酯预聚物基本上不含有机溶剂并且每个分子含有至少两个异氰酸酯基团。本文所用的聚氨酯预聚物进一步指一种聚氨酯预聚物，其中所述有机溶剂在聚氨酯预聚物中的含量按预聚物相的总重量计为 10wt％或更低。为了避免除去有机溶剂的步骤，所述有机溶剂的含量按预聚物相的总重量计可以是例如 5wt％或更低；或者作为选择，所述有机溶剂的含量按预聚物相的总重量计可以是 1wt％或更低；或者作为另一选择，所述有机溶剂的含量按预聚物相的总重量计可以是 1wt％或更低。

[0035] 本发明中所用的聚氨酯预聚物的数均分子量可以例如在范围 1,000 ～ 200,000 内。此处包括并公开了 1,000 ～ 200,000 的所有的单独数值和子区间；例如，所述聚氨酯预聚物的数均分子量可以在 2,000 至约 20,000 的范围内。

[0036] 在本发明中使用的聚氨酯预聚物可以通过任何通常已知的方法例如溶液法、热熔融法或者预聚物混合法制备。此外，所述聚氨酯预聚物可通过例如使多异氰酸酯化合物与含活泼氢的化合物反应的方法制备，其实例包括：1) 在未使用有机溶剂的情况下使多异氰酸酯化合物与多元醇化合物反应的方法，以及 2) 在有机溶剂中使多异氰酸酯化合物与多元醇化合物反应然后除去溶剂的方法。

[0037] 例如，可以在范围 20℃～ 120℃内（或者作为选择，在范围 30℃～ 100℃内）的温度时使所述多异氰酸酯化合物与所述含活泼氢的化合物反应，其中异氰酸酯基团与活泼氢基团的当量比为例如 1.1 ： 1 至 3 ： 1（或者作为选择，1.2 ： 1 至 2 ： 1）。作为选择，所述预聚物可用过量的多元醇来制备，从而促进羟基封端的聚合物的产生。

[0038] 例如，任选地，使过量的异氰酸酯基团与氨基硅烷反应，由此将端基转化为不同于异氰酸酯基团的活性基团例如烷氧甲硅烷基。

[0039] 聚氨酯预聚物还可包含可聚合的丙烯酸类单体、苯乙烯类单体或乙烯基单体作为稀释剂，其然后可以通过引发剂引发自由基聚合而聚合。

[0040] 所述多异氰酸酯化合物的实例包括：2,4- 亚苄基二异氰酸酯，2,6- 亚苄基二异氰酸酯，间亚苯基二异氰酸酯，对亚苯基二异氰酸酯，4,4′ －二苯基甲烷二异氰酸酯，2,4′ －二苯基甲烷二异氰酸酯，2,2′ －二苯基甲烷二异氰酸酯，3,3′ －二甲基 -4,4′ －亚联苯基二异氰酸酯，3,3′ －二甲氧基 -4,4′ －亚联苯基二异氰酸酯，3,3′ －二氯 -4,4′ －亚联苯基二异氰酸酯，1,5- 萘二异氰酸酯，1,5- 四氢萘二异氰酸酯，四亚甲基二异氰酸酯，1,6- 六亚甲基二异氰酸酯，十二亚甲基二异氰酸酯，三甲基六亚甲基二异氰酸酯，1,3- 亚环己基二异氰酸酯，1,4- 亚环己基二异氰酸酯，亚二甲苯基二异氰酸酯，四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯，氢化亚二甲苯基二异氰酸酯，赖氨酸二异氰酸酯，异佛尔酮二异氰酸酯，4,4′ －二环己基甲烷二异氰酸酯，3,3′ －二甲基 -4,4′ －二环己基甲烷二异氰酸酯，它们的异构体，和 / 或它们的组合。

[0041] 用于制备本发明所用的聚氨酯预聚物的含活泼氢的化合物包括但不限于，例如，具有较高分子量的化合物（以下称为高分子量化合物）和具有较低分子量的化合物（以下

称为低分子量化合物）。

[0042] 所述高分子量化合物的数均分子量可以是例如，在范围 300 ～ 20,000 内；或者作为选择在范围 500 ～ 5,000 内。所述低分子量化合物的数均分子量可以是例如，小于 300。这些含活泼氢的化合物可以单独使用，或者可以将它们的两种或多种组合使用。

[0043] 在这些含活泼氢的化合物中，所述高分子量化合物的实例包括但不限于：脂族和芳族聚酯多元醇，包括基于己内酯的聚酯多元醇、基于种子油的聚酯多元醇、任意的聚酯 / 聚醚混合多元醇，基于 PTMEG 的聚醚多元醇；基于氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯以及它们的混合物的聚醚多元醇；聚碳酸酯多元醇；聚缩醛多元醇，聚丙烯酸酯多元醇；聚酯酰胺多元醇；聚硫醚多元醇；聚烯烃多元醇例如饱和或不饱和的聚丁二烯多元醇等。多元醇，聚硫醚多元醇，聚烯烃多元醇例如聚丁二烯多元醇，等等。

[0044] 对于聚酯多元醇，例如可使用通过下述的二元醇和酸的缩聚反应获得的聚酯多元醇。

[0045] 用于获得聚酯多元醇的二元醇的实例包括但不限于，乙二醇，丙二醇，1,3- 丙二醇，1,4- 丁二醇，1,5- 戊二醇，3- 甲基 -1,5- 戊二醇，1,6- 己二醇，新戊二醇，二甘醇，三甘醇，四甘醇，聚乙二醇，一缩二丙二醇，二缩三丙二醇，双羟乙氧基苯，1,4- 环己烷二醇，1,4- 环己烷二甲醇，双酚 A，1,3- 环己烷二甲醇和 1,4- 环己烷二甲醇的混合物 (UNOXOL™-diol)，氢化的双酚 A，氢醌，以及它们的烯化氧加合物。

[0046] 用于获得聚酯多元醇的酸的实例包括但不限于，丁二酸，己二酸，壬二酸，癸二酸，十二烷二羧酸，马来酸酐，反丁烯二酸，1,3- 环戊烷二羧酸，1,4- 环己烷二羧酸，对苯二甲酸，间苯二甲酸，邻苯二甲酸，1,4- 萘二羧酸，2,5- 萘二羧酸，2,6- 萘二羧酸，萘二甲酸，联苯二羧酸，1,2- 双（苯氧基）乙烷 -p，p′ - 二羧酸，及这些二羧酸的酸酐或者成酯的衍生物；以及对羟基苯甲酸，对 (2- 羟乙氧基）苯甲酸，及这些羟基羧酸的成酯的衍生物。

[0047] 还可使用通过环酯化合物例如 ε - 己内酯的开环聚合反应获得的聚酯，及其共聚酯。

[0048] 聚醚多元醇的实例包括但不限于，通过一种或多种含有至少两个活泼氢原子的化合物（例如乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙邻二醇、1,3- 丙二醇、1,3- 丁二醇、1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇、新戊二醇、丙三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、山梨糖醇、蔗糖、乌头糖 (aconite saccharide)、偏苯三酸、苯连三酸、磷酸、乙二胺、二亚乙基三胺、三异丙醇胺、连苯三酚、二羟基苯甲酸、羟基邻苯二甲酸和 1,2,3- 丙三硫醇）与在氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化苯乙烯、环氧氯丙烷、四氢呋喃和环己烯中的一种或多种化合物的加聚反应获得的化合物。

[0049] 聚碳酸酯多元醇的实例包括但不限于，通过二元醇例如 1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇和二甘醇与碳酸二苯酯和光气的反应获得的化合物。

[0050] 在含活泼氢的化合物中，所述低分子量化合物是每分子含有至少两个活泼氢并且数均分子量小于 300 的化合物，其实例包括但不限于，用作聚酯多元醇的原料的二元醇组分；多羟基化合物例如丙三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、山梨糖醇和季戊四醇；以及胺化合物例如乙二胺、1,6- 己二胺、哌嗪、2,5- 二甲基哌嗪、异佛尔酮二胺、4,4′ - 二环己基甲烷二胺、3,3′ - 二甲基 -4,4′ - 二环己基甲烷二胺、1,4- 环己二胺、1,2- 丙二胺、肼 (hydazine)、二亚乙基三胺和三亚乙基四胺。

[0051] 所述氨基甲酸酯预聚物还可包括亲水性基团。本文所用术语“亲水性基团”是指阴离子基团（例如，羧酸根、磺酸根或磷酸根）或者阳离子基团（例如，叔氨基团或者季铵基团）或者非离子型亲水性基团（例如，包含氧化乙烯重复单元的基团，或者包含氧化乙烯重复单元和另一种氧化烯重复单元的基团）。

[0052] 在亲水性基团中，例如，可优选含有氧化乙烯重复单元的非离子型亲水性基团，这是因为最后获得的聚氨酯乳液具有优异的与其它种类乳液的相容性。引入羧基和/或磺酸基对于使颗粒粒度更细是有效的。

[0053] 离子基团是指能充当亲水性离子基团的官能团，所述亲水性离子基团通过中和有助于在水中的可自分散性，从而提供胶体在处理期间抗附聚的稳定性；以及在运输、储藏和与其它添加剂配制期间的稳定性。这些亲水性基团还可引入专用特性例如粘附性。

[0054] 当所述离子基团是阴离子基团时，用于中和的中和剂包括例如，不挥发性碱例如氢氧化钠和氢氧化钾；以及挥发性碱例如叔胺（例如三甲基胺、三乙基胺、二甲基乙醇胺、甲基二乙醇胺和三乙醇胺）和氨。

[0055] 当所述离子基团是阳离子基团时，有用的中和剂包括，例如，无机酸例如盐酸、硫酸和硝酸；以及有机酸例如甲酸和乙酸。

[0056] 中和可在含离子基团的化合物的聚合之前、之中或之后进行。作为选择，中和可在聚氨酯聚合反应之中或之后进行。

[0057] 为了在聚氨酯预聚物中引入亲水性基团，每分子含有至少一个活泼氢原子并且含有上述亲水性基团的化合物可用作含活泼氢的化合物。每分子含有至少一个活泼氢原子并且含有上述亲水性基团的化合物的实例包括：

[0058] (1) 含磺酸基的化合物例如 2- 羟基乙磺酸 (2-oxyethanesulfonic acid)、苯酚磺酸、磺基苯甲酸、磺基丁二酸、5- 磺基间苯二甲酸、对氨基苯磺酸、1,3- 苯二胺 -4,6- 二磺酸、2,4- 二氨基甲苯 -5- 磺酸，以及它们的衍生物，或者通过它们的共聚而获得的聚酯多元醇；

[0059] (2) 含羧酸的化合物例如 2,2- 二羟甲基丙酸、2,2- 二羟甲基丁酸、2,2- 二羟甲基戊酸、二羟基马来酸、2,6- 二羟基苯甲酸、3,4- 二氨基苯甲酸，以及它们的衍生物，或者通过它们的共聚而获得的聚酯多元醇；含叔氨基的化合物例如甲基二乙醇胺、丁基二乙醇胺、烷基二异丙醇胺，以及它们的衍生物，或者通过它们的共聚而获得的聚酯多元醇或聚醚多元醇；

[0060] (3) 上述含叔氨基的化合物、其衍生物或者通过其共聚而获得的聚酯多元醇或聚醚多元醇与季铵化试剂的反应产物，所述季铵化试剂例如氯甲烷、溴甲烷、硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、苄基氯、苄基溴、2- 氯乙醇、2- 溴乙醇、环氧氯丙烷和溴丁烷；

[0061] (4) 含非离子基团的化合物，例如聚氧化乙烯二醇或聚合物中含有至少 30wt％的氧化乙烯重复单元和至少一个活泼氢并且分子量为 300 ～ 20,000 的聚氧化乙烯 - 聚氧化丙烯共聚物二醇，聚氧化乙烯 - 聚氧化丁烯共聚物二醇，聚氧化乙烯 - 聚氧化烯共聚物二醇，及它们的单烷基醚，或者通过它们的共聚而获得的聚酯 - 聚醚多元醇；以及

[0062] (5) 它们的组合。

[0063] 本文所用术语“表面活性剂”是指当溶于水或水溶液中时降低表面张力或者降低两液体之间或者液体与固体之间的界面张力的任意化合物。在本发明的实践中可用于制备

稳定分散体的表面活性剂可以是阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、两性离子表面活性剂或者非离子表面活性剂。阴离子表面活性剂的实例包括但不限于，磺酸盐、羧酸盐和磷酸盐。阳离子表面活性剂的实例包括但不限于季铵。非离子表面活性剂的实例包括但不限于，含氧化乙烯的嵌段共聚物和有机硅表面活性剂，例如乙氧基化醇、乙氧基化脂肪酸、山梨聚糖衍生物、羊毛脂衍生物、乙氧基化壬基酚或烷氧基化聚硅氧烷。此外，所述表面活性剂可以是外表面活性剂或者内表面活性剂。外表面活性剂是在分散体制备期间不化学地反应至聚合物中的表面活性剂。在此有用的外表面活性剂包括但不限于，十二烷基苯磺酸的盐和十二烷基磺酸盐。内表面活性剂是在分散体制备期间化学地反应至聚合物中的表面活性剂。在此有用的内表面活性剂包括但不限于，2,2- 二羟甲基丙酸及其盐、季铵盐、以及亲水性物类例如聚氧化乙烯多元醇。

[0064] 聚氨酯预聚物通常用增链剂进行增链。在制备聚氨酯的领域内的普通技术人员所已知的任何有用的增链剂均可用于本发明。这样的增链剂通常具有 30 ～ 500 的分子量并含有至少两个含活泼氢基团。多胺是优选的一类增链剂。其它物质尤其是水可起扩展链长的作用，因而就本发明而言是增链剂。尤其优选的增链剂是水或者水和胺的混合物，所述胺例如，胺化的聚丙二醇如来自 Huntsman Chemical Company 的 Jeffamine D-400 等，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，乙二胺，二亚乙基三胺，三亚乙基四胺，四亚乙基五胺 (triethylene pentamine)，乙醇胺，任何立体异构形式的赖氨酸及其盐，己二胺，肼和哌嗪。在本发明的实施中，增链剂可以增链剂的水溶液形式使用。

[0065] 本发明中使用的增链剂的实例包括水；二胺例如乙二胺，1,2- 丙二胺，1,6- 己二胺，哌嗪，2- 甲基哌嗪，2,5- 二甲基哌嗪，异佛尔酮二胺，4,4′ - 二环己基甲烷二胺，3,3′ - 二甲基 -4,4′ - 二环己基甲烷二胺，1,2- 环己二胺，1,4- 环己二胺，氨基乙基乙醇胺，氨基丙基乙醇胺，氨基己基乙醇胺，氨基乙基丙醇胺，氨基丙基丙醇胺和氨基己基丙醇胺；多胺例如二亚乙基三胺，二亚丙基三胺和三亚乙基四胺；肼；酰基肼。这些增链剂可单独使用或者组合使用。

[0066] 本文所用术语“含水相”是指水；聚乙酸乙烯酯、聚乙烯 - 乙酸乙烯酯、聚丙烯酸类或聚丙烯酸类 - 苯乙烯类的乳液；聚苯乙烯 - 丁二烯、聚丙烯腈 - 丁二烯或聚丙烯酸类 - 丁二烯的胶乳；聚乙烯和聚烯烃离聚物的含水分散体；以及聚氨酯、聚酯、聚酰胺或环氧树脂的各种含水分散体。

[0067] 本文所用术语“聚合物相”是指聚乙酸乙烯酯、聚乙烯 - 乙酸乙烯酯、聚丙烯酸类或聚丙烯酸类 - 苯乙烯类的乳液；聚苯乙烯 - 丁二烯、聚丙烯腈 - 丁二烯或聚丙烯酸类 - 丁二烯的胶乳；聚乙烯和聚烯烃离聚物的含水分散体；以及聚氨酯、聚酯、聚酰胺或环氧树脂的各种含水分散体。

[0068] 本文所用术语“稀释相”是指水；聚乙酸乙烯酯、聚乙烯 - 乙酸乙烯酯、聚丙烯酸类和聚丙烯酸类 - 苯乙烯类的乳液；聚苯乙烯 - 丁二烯、聚丙烯腈 - 丁二烯和聚丙烯酸类 - 丁二烯的胶乳；聚乙烯和聚烯烃离聚物的含水分散体；以及聚氨酯、聚酯、聚酰胺和环氧树脂的各种含水分散体。

[0069] 在不脱离本发明的精神和本质特征的情况下，可以其它形式实施本发明，因此，当指定本发明的保护范围时应参考所附的权利要求而不是参考前述的说明书。

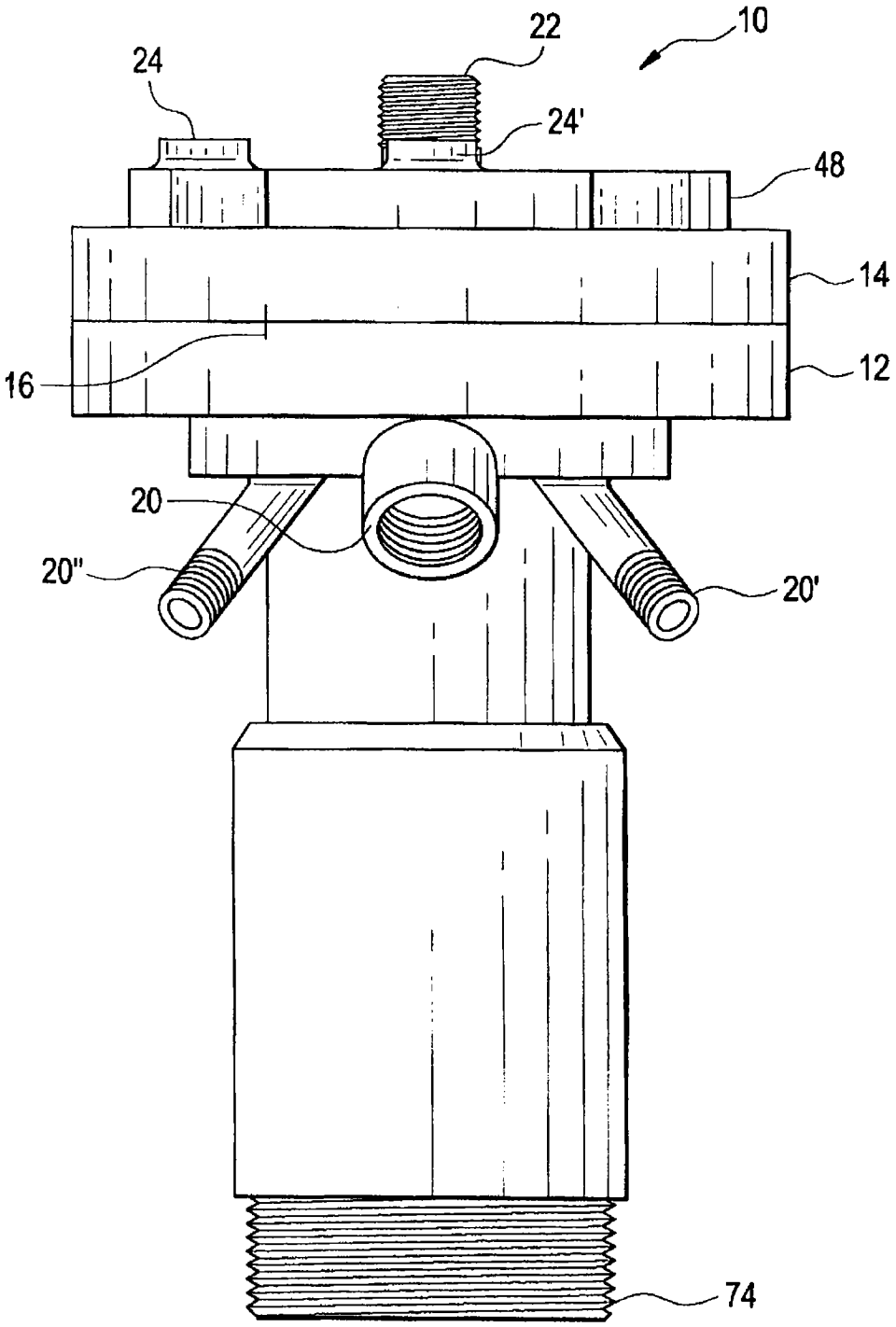


图 1

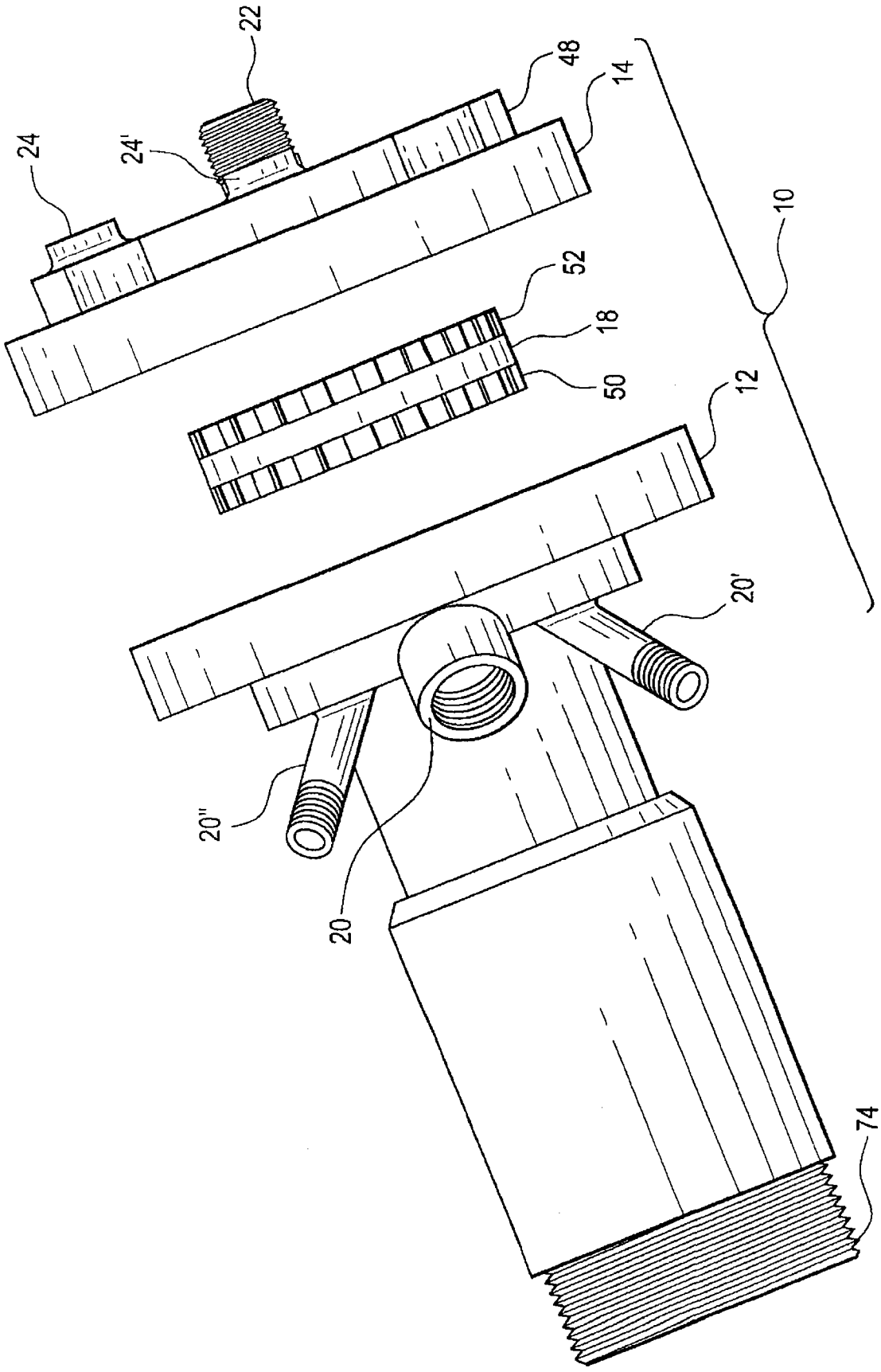


图 2

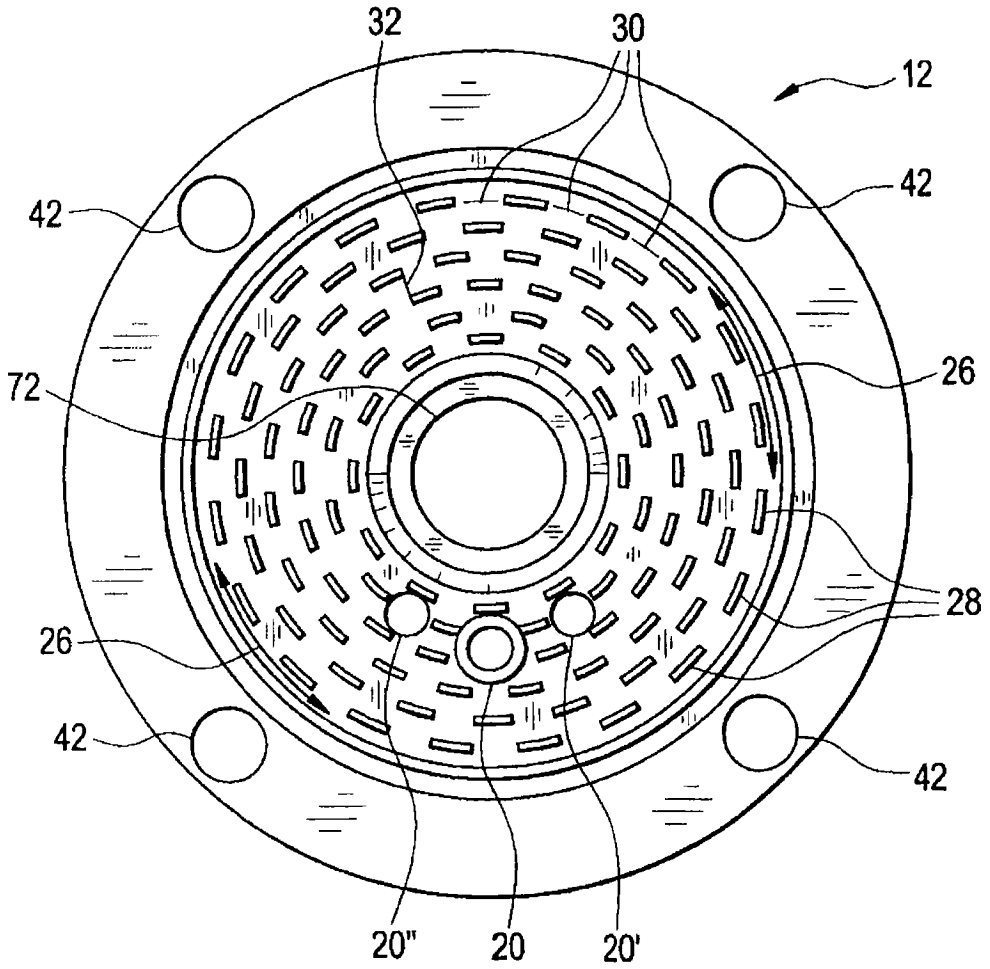


图 3

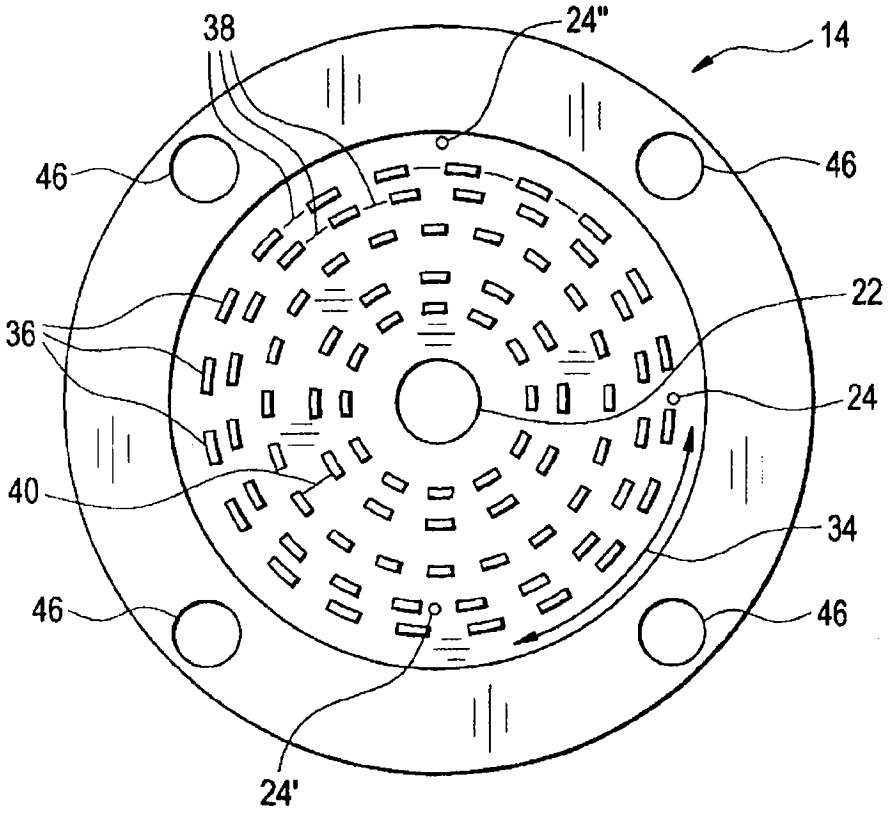


图 4A

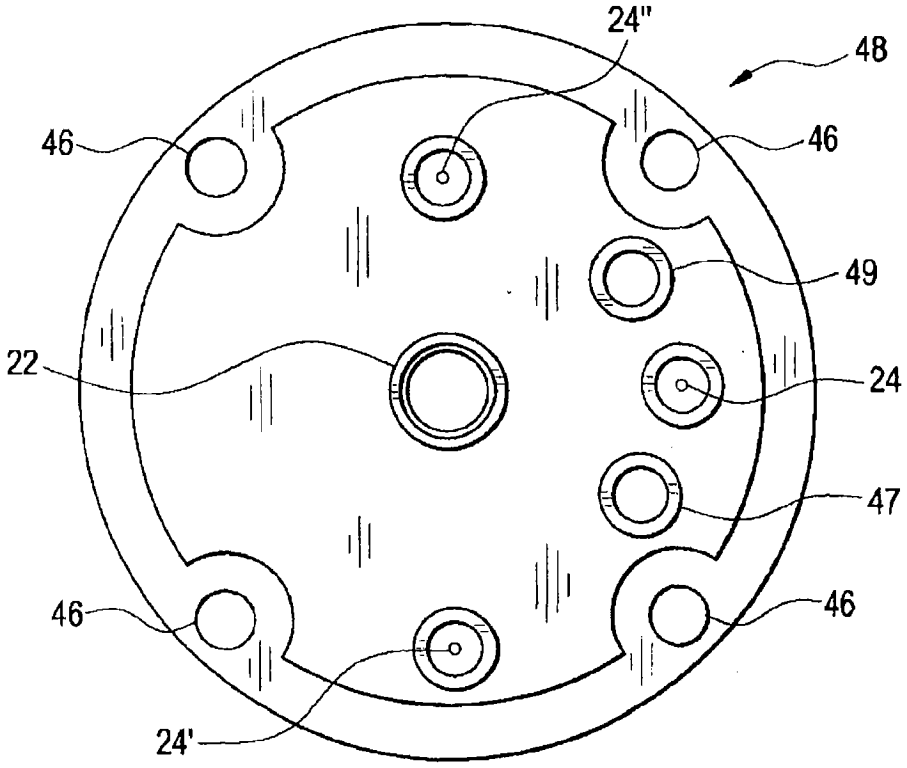


图 4B

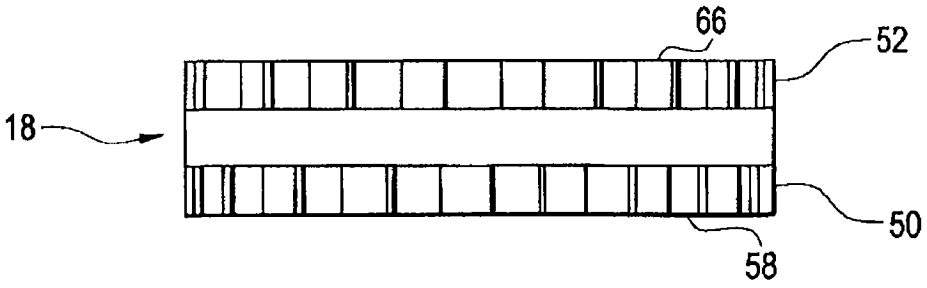


图 5A

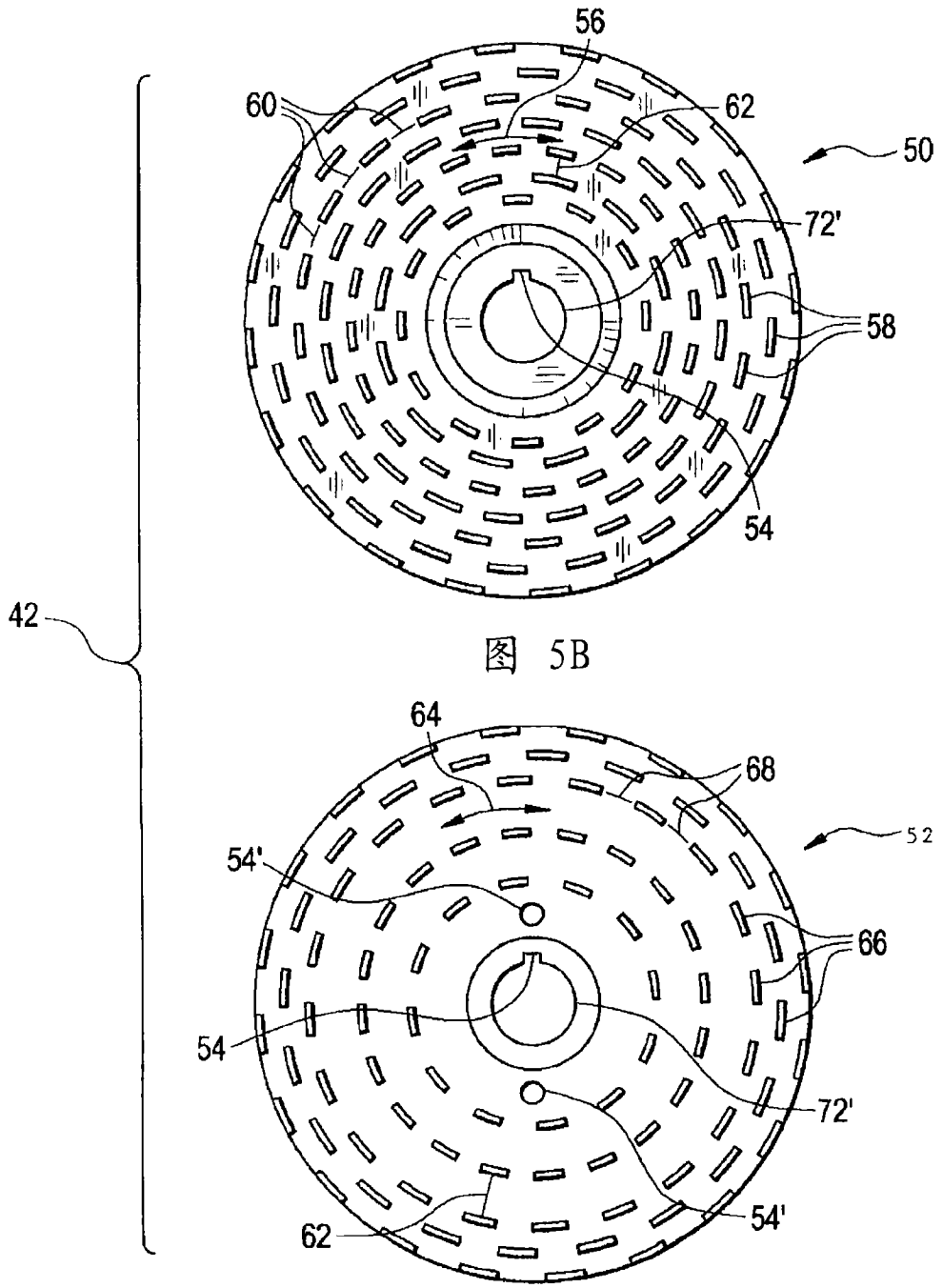


图 5B

图 5C

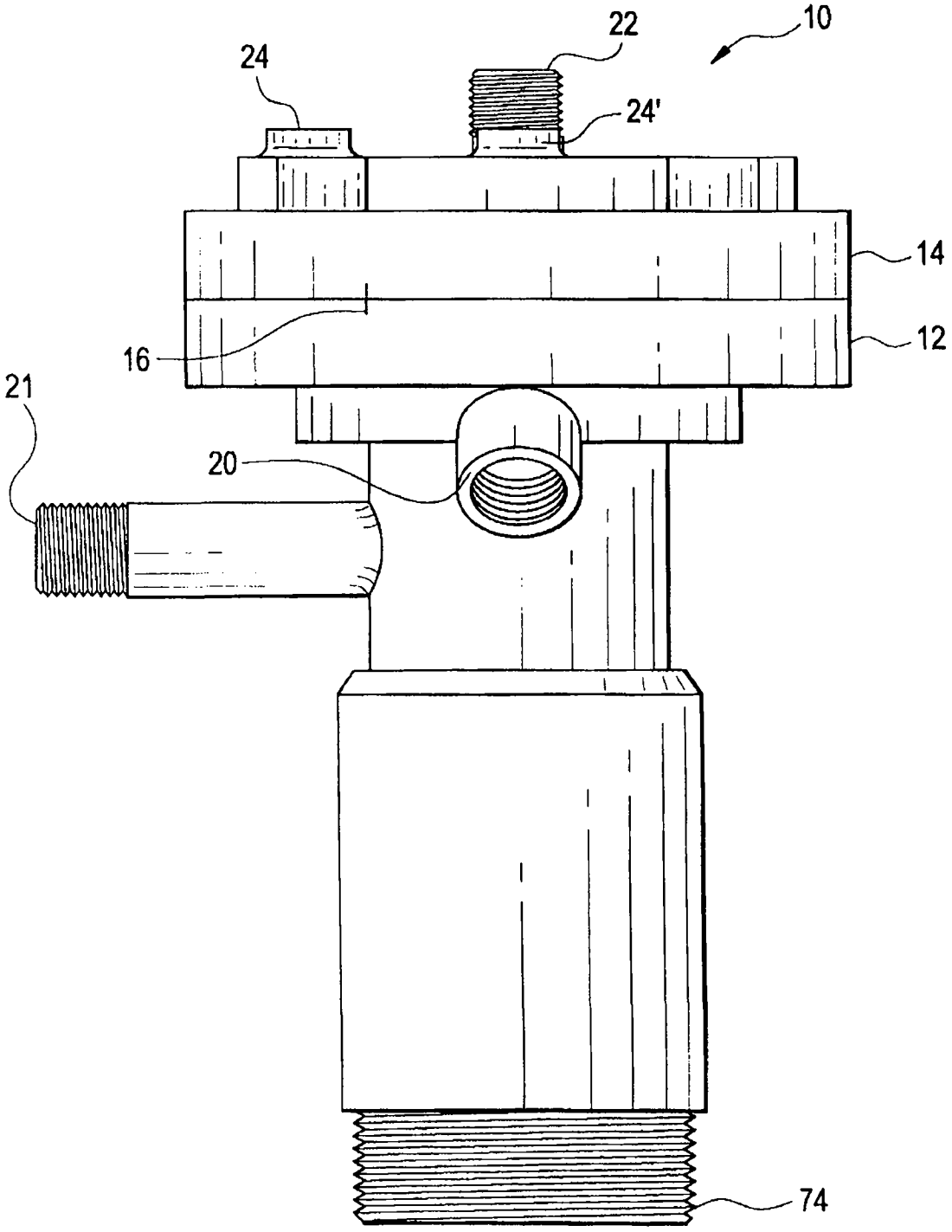


图 6