

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08G 18/08, 18/80, C03C 25/32	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/59973 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. Oktober 2000 (12.10.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02486 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. März 2000 (21.03.00) (30) Prioritätsdaten: 199 14 882.1 1. April 1999 (01.04.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE); D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLUM, Harald (DE/DE); Paul-Klee-Strasse 42, D-51375 Leverkusen (DE). NAUJOKS, Karin (DE/DE); Kuckenberg 34a, D-51399 Burscheid (DE). KÖNIG, Eberhard (DE/DE); Gezelinallee 55, D-51375 Leverkusen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: SELF-CROSSLINKING POLYURETHANE, POLYURETHANE POLYUREA OR POLYUREA DISPERSIONS FOR SIZING AGENTS (54) Bezeichnung: SELBSTVERNETZENDE POLYURETHAN-, POLYURETHAN-POLYHARNSTOFF- BZW. POLYHARNSTOFF-DISPERSIONEN FÜR SCHLICHTEN (57) Abstract The invention relates to self-crosslinking polyurethane, polyurethane polyurea or polyurea dispersions, a method for producing such dispersions and their use. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft selbstvernetzende Polyurethan-, Polyurethan-Polyhamstoff- oder Polyhamstoff-Dispersionen, ein Verfahren zur Herstellung solcher Dispersionen und deren Verwendung.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Selbstvernetzende Polyurethan-, Polyurethan-Polyharnstoff- bzw. Polyharnstoff-Dispersionen für Schichten

5 Die Erfindung betrifft selbstvernetzende Polyurethan-, Polyurethan-Polyharnstoff- oder Polyharnstoff-Dispersionen, ein Verfahren zur Herstellung solcher Dispersionen und deren Verwendung.

10 Die Verwendung von Polyurethandispersionen z.B. zur Herstellung von Glasfaser-schichten ist z.B. aus der US-A 4 255 317 bekannt. Ebenfalls z.B. aus der EP-A 792 900 ist die Verwendung von Härterkomponenten auf Basis blockierter Polyisocyanate in Kombination mit Polyurethan-Dispersionen bekannt. Selbstvernetzende Dispersionen werden dort nicht beschrieben.

15 In der US-A 4 387 181 werden wässrige PU-Dispersionen mit Butanonoxim blockierten Isocyanatgruppen und eindispersiertem Diamin, z.B. Isophorondiamin, beschrieben, nicht aber die Verwendung dieser Dispersionen als Schichte. Es wird vielmehr ein spezielles Herstellverfahren beschrieben, bei dem die Dispersion, die die blockierte Isocyanatgruppen enthält z.B. 12 Stunden bei 70°C durch Reaktion mit dem Diamin kettenverlängert wird. Dadurch entstehen hochmolekulare Dispersionen, bei denen keine nachträgliche Vernetzung mehr möglich ist. Die Dispersionen sind die für den Einsatz in Glasfaserschichten weniger gut geeignet.

20

25 In der US-A 5 563 208 werden Lack-Dispersionen beschrieben, bei denen die Aushärtung mittels eines Polyamins auf dem Substrat vorgenommen wird. Hier werden relativ niedrig molekulare Prepolymere mit blockierten Isocyanatgruppen in annähernd trifunktioneller Bauweise beschrieben, was durch die Verwendung der beispielhaft eingesetzten Polyisocyanate wie Roh-MDI oder Isocyanuratgruppen haltige Lackpolyisocyanate auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan belegt wird. Auf die Eignung solcher Produkte für Schichten wird nicht hingewiesen. Die Produkte

30

- 2 -

sind aufgrund der hohen Verzweigung und der hohen Vernetzungsdichte für Schichten ungeeignet, die Verstärkungseigenschaften sind unzureichend.

Die US-A 5 300 556 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Disper-
sionen welche blockierte Polyisocyanate und Polyhydroxylverbindungen enthalten.
Dabei wird in wässriger Dispersion ein hydrophiles Polyisocyanat mit Blockierungs-
mittel in Gegenwart von Polyhydroxylverbindungen umgesetzt. Dabei ist es erforder-
lich, Blockierungsmittel einzusetzen, die eine höhere Reaktivität als Wasser und die
Polyhydroxylverbindung aufweisen. Dies bedeutet eine erhebliche Einschränkung
der Optimierungsmöglichkeiten und macht auch eine Umsetzung in den technischen
Maßstab außerordentlich schwierig, da eine Isocyanat-Wasser-Reaktion nie ganz
auszuschließen ist. Auf eine Eignung solcher Produkte für Schichten wird ebenfalls
nicht hingewiesen.

Überraschenderweise wurde jetzt gefunden, dass Glasfaserschichten die spezielle
selbstvernetzende Polyurethan-, Polyurethan-Polyharnstoff- oder Polyharnstoff-Dis-
persionen enthalten, eine deutlich verbesserte Verarbeitbarkeit damit geschlichteter
Glasfasern und verbesserte mechanische Eigenschaften entsprechender glasfaserver-
stärkten Kunststoffe zeigen.

20

Unter selbstvernetzenden Dispersionen sind dabei solche Dispersionen zu verstehen,
die Polyurethane, Polyurethan-Polyharnstoffe bzw. Polyharnstoffe mit blockierten
Isocyanatgruppen und reaktive Hydroxyl- bzw. Aminogruppen im gleichen Polymer
und/oder blockierte Isocyanatgruppen im Polymer und zusätzlich Diamine, Poly-
amine und/oder Hydroxyamine enthalten. Die Anwesenheit blockierter Isocyanat-
gruppen und reaktiver Hydroxyl- bzw. Aminogruppen im gleichen Monomer führt
überraschenderweise zu einem verbessertem Eigenschaftsniveau, was Verstärkungs-
eigenschaften und Hydrolysebeständigkeit, sowie die Verarbeitungseigenschaften
wie z.B. die Schüttdichte betrifft.

30

Es wurde weiterhin gefunden, das solche Dispersionen darüber hinaus einige weitere Vorteile für den Anwender bieten. Es entfällt der Aufwand für das getrennte Lagern von Dispersion und Härter, es werden Schwierigkeiten bzw. unzureichende Schlichteeigenschaften vermieden, die durch nicht exaktes Abmischen von Dispersion und Härter entstehen können. Es entstehen keine Verträglichkeitsprobleme, wie sie zwischen unterschiedlichen Dispersionen und Härtern entweder bereits beim Mischen, aber auch während der erhöhten Temperaturen bei der Applikation auftreten können.

Gegenstand der Erfindung sind also selbstvernetzende Dispersionen auf Basis von Polyurethanen, Polyurethan-Polyharnstoffen bzw. Polyharnstoffen, die an das Polymer gebundene blockierte Isocyanatgruppen und zusätzlich an das Polymer gebundene, reaktive Hydroxyl- bzw. Aminogruppen und/oder bis 10 Gew.-% einer reaktiven Komponente, bestehend aus mindestens einem Diamin, Polyamin bzw. Hydroxyamin des Molekulargewichtes 60 bis 1000 enthalten, bis 50°C lagerstabil sind und bei 90 bis 280°C unter Vernetzung abreagieren.

Im folgenden werden die erfindungsgemäßen Polyurethan-, Polyurethan-Polyharnstoff- bzw. Polyharnstoff-Dispersionen der Einfachheit halber auch als Polyurethan-Dispersionen bzw. als Dispersionen bezeichnet, dabei sind immer Polyurethan-, Polyurethan-Polyharnstoff- und Polyharnstoff-Dispersionen mit eingeschlossen. Die Bezeichnung Dispersionen schließt auch Dispersionen mit ein, die gelöste Polymeranteile enthalten. Der Anteil gelöster Polymerer kann dabei z.B. durch den Gehalt hydrophilisierender Komponenten beeinflusst werden.

Die erfindungsgemäßen selbstvernetzenden Dispersionen auf Basis von Polyurethanen, Polyurethan-Polyharnstoffen bzw. Polyharnstoffen sind in dispergierter bzw. gelöster Form vorliegende Umsetzungsprodukte aus

- a) mindestens einer Polyolkomponente,
- b) mindestens einer Di-, Tri- und/oder Polyisocyanatkomponente,
- 5 c) mindestens einer hydrophilen, nichtionischen bzw. (potentiell) ionischen Aufbaukomponente, bestehend aus Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer hydrophilen Polyetherkette und/oder aus Verbindungen mit mindestens einer, gegebenenfalls mindestens teilweise neutralisiert vorliegenden, zur Salzbildung fähigen
- 10 Gruppe und mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe,
- d) mindestens einer von a) bis c) verschiedenen Aufbaukomponente des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 500 mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und
- 15 e) mindestens eines monofunktionellen Blockierungsmittels,

wobei c) in solcher Menge eingesetzt wird, dass eine stabile Dispersion entsteht, wobei entweder eine Komponente d) derart eingesetzt wird, dass die resultierende

20 Dispersion neben blockierten Isocyanatgruppen reaktive, freie Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthält und/oder wobei in der resultierenden Dispersion eine Komponente F), bestehend aus mindestens einem reaktiven Diamin, Polyamin und/oder Hydroxyamin enthalten ist, wobei der Anteil an reaktiven Hydroxyl- bzw. Aminogruppen aus d) und/oder F) nicht 0 sein kann.

25

Die erfindungsgemäßen Dispersionen auf Basis von Polyurethanen, Polyurethan-Polyharnstoffen bzw. Polyharnstoffen stellen vorzugsweise Umsetzungsprodukte dar von

- 30 a) 30 bis 90 Gew.-% mindestens einer Polyolkomponente des Hydroxylzahlbereiches 5 bis 350,

- b) 10 bis 50 Gew.-% mindestens einer Di-, Tri- und/oder Polyisocyanatkomponente,
- 5 c) 1 bis 20 Gew.-% mindestens einer hydrophilen, nichtionischen bzw. (potentiell) ionischen Aufbaukomponente, bestehend aus Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer, gegebenenfalls mindestens teilweise neutralisiert vorliegenden, zur Salzbildung fähigen Gruppe oder einer hydrophilen Polyetherkette,
- 10 d) 1 bis 20 Gew.-% mindestens einer von a) bis c) verschiedenen Aufbaukomponente des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 500 mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe
- 15 e) 0,2 bis 7,5 Gew.-% mindestens eines monofunktionellen Blockierungsmittels,
- wobei c) in solcher Menge eingesetzt wird, dass eine stabile Dispersion entsteht, wobei entweder eine Komponente d) derart eingesetzt wird, dass die resultierende Dispersion neben blockierten Isocyanatgruppen reaktive, freie Hydroxyl- und/oder
- 20 Aminogruppen in Mengen von 0 bis 4 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion enthält und/oder wobei in der resultierenden Dispersion 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Feststoffgehalt der Dispersion einer Komponente F), bestehend aus mindestens einem reaktiven Diamin, Polyamin und/oder Hydroxyamin, enthalten sind, wobei der Anteil an reaktiven Hydroxyl- bzw. Aminogruppen aus d) und/oder
- 25 F) nicht 0 sein kann.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Dispersionen auf Basis von Polyurethanen, Polyurethan-Polyharnstoffen bzw. Polyharnstoffen die Umsetzungsprodukte darstellen von

- 6 -

- 5
- a) 35 bis 75 Gew.-% mindestens einer Polyolkomponente des Hydroxylzahlbereiches 5 bis 350,
- b) 15 bis 40 Gew.-% mindestens einer Diisocyanatkomponente,
- 10 c) 2,5 bis 15 Gew.-% einer hydrophilen, nichtionischen Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und einer hydrophilen Polyetherkette sowie einer weiteren (potentiell) anionischen Verbindung, mit einer, gegebenenfalls mindestens teilweise neutralisiert vorliegenden, zur Salzbildung fähigen Gruppe,
- 15 d) 1 bis 11 Gew.-% mindestens einer von a) bis c) verschiedenen Aufbaukomponenten des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 500 mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und
- e) 0,2 bis 6 Gew.-% Blockierungsmittel,

wobei die Summe aus a) bis e) 100 % beträgt, wobei c) in solcher Menge eingesetzt wird, dass eine stabile Dispersion entsteht und wobei eine Komponente d) derart eingesetzt wird, dass die resultierende Dispersion neben blockierten Isocyanatgruppen reaktive, freie Hydroxyl- und/oder Aminogruppen in Mengen von 0 bis 2,5 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion enthält und/oder wobei in der resultierenden Dispersion 0 bis 6 Gew.-%, bezogen auf Feststoffgehalt der Dispersion einer Komponente F), bestehend aus mindestens einem reaktiven Diamin, Polyamin und/oder Hydroxyamin, enthalten sind, wobei der Anteil an reaktiven Hydroxyl- bzw. Aminogruppen aus d) und/oder F) nicht 0 sein kann.

20

25

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung selbstvernetzender Dispersionen dadurch gekennzeichnet, dass aus mindestens einem Polyol a), mindestens einer Isocyanatkomponente b) gegebenenfalls unter Mitverwendung hydrophiler Komponenten c) bzw. von Komponenten d) zunächst ein Isocyanat-funk-

30

tionelles Prepolymer hergestellt wird, dann ein Teil der verbleibenden Isocyanatgruppen mit mindestens einem Blockierungsmittel e) umgesetzt wird und dann die übrigen Isocyanatgruppen entweder vor, während oder nach dem Dispergieren gegebenenfalls mit hydrophilisierenden Komponenten c) und/oder Komponenten d) umgesetzt werden, anschließend gegebenenfalls das vor, während oder nach der Prepolymerherstellung gegebenenfalls zugesetzte Lösemittel destillativ entfernt wird, wobei die hydrophilisierende(n) Komponente(n) c) in solcher Menge eingesetzt werden, dass eine stabile Dispersion entsteht und wobei eine Komponente d) so eingesetzt wird, dass in der selbstvernetzenden Dispersion neben blockierten Isocyanatgruppen freie, reaktive Hydroxyl- und/oder Aminogruppen an das Polymer gebunden sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein weiteres Verfahren zur Herstellung selbstvernetzender Dispersionen dadurch gekennzeichnet, dass aus mindestens einem Polyol a), mindestens einer Isocyanatkomponente b) gegebenenfalls unter Mitverwendung hydrophilisierender Komponenten c) bzw. von Komponenten d) zunächst ein Isocyanat-funktionelles Prepolymer hergestellt wird, dann ein Teil der verbleibenden Isocyanatgruppen mit mindestens einem Blockierungsmittel e) umgesetzt wird und dann die übrigen Isocyanatgruppen entweder vor, während oder nach dem Dispergieren gegebenenfalls mit hydrophilisierenden Komponenten c) und/oder Komponenten d) umgesetzt werden und wobei eine reaktive Komponente F) vor, während oder nach dem Dispergieren dann zugesetzt wird, wenn keine freien Isocyanatgruppen mehr vorhanden sind und anschließend das vor, während oder nach der Prepolymerherstellung gegebenenfalls zugesetzte Lösemittel destillativ entfernt wird, so dass in der selbstvernetzenden Dispersion neben blockierten Isocyanatgruppen gegebenenfalls freie, reaktive Hydroxyl- und/oder Aminogruppen an das Polymer gebunden sind und in Form von Diaminen, Polyaminen bzw. Hydroxyaminen reaktive Amino- und/oder Hydroxylgruppen enthalten sind.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von selbstvernetzenden Polyurethan-Dispersionen in oder als Schichten, insbesondere für Glasfasern.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen geeignete Polyolkomponenten a) sind z.B. Polyesterpolyole (z.B. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 62-65). Geeignete Rohstoffe zur Herstellung dieser Polyesterpolyole sind difunktionelle Alkohole wie Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylen-
5 glykol, 1,3-, 1,4-, 2,3-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Trimethylhexandiol, Triethylenglykol, hydrierte Bisphenole, Trimethylpentandiol, Diethylendiglykol, Dipropylendiglykol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclo-hexandimethanol und difunktionelle Carbonsäuren bzw. deren Anhydride wie Adipinsäure, Phthalsäure-(anhydrid), Isophthalsäure, Maleinsäure(anhydrid), Terephtalsäure, Tetrahydro-
10 phthalsäure(anhydrid), Hexahydrophthalsäure(anhydrid), Bernsteinsäure(anhydrid), Fumarsäure, Azelainsäure, Dimerfettsäure. Ebenfalls geeignete Polyesterrohstoffe sind Monocarbonsäuren wie Benzoesäure, 2-Ethylhexansäure, Ölsäure, Sojaölfettsäure, Stearinfettsäure, Erdnussölfettsäure, Leinölfettsäure, Nonansäure, Cyclohexan-
15 monocarbonsäure, Isononansäure, Sorbinsäure, Konjuenfettsäure, höherfunktionelle Carbonsäuren oder Alkohole wie Trimellithsäure(anhydrid), Butantetracarbonsäure, Trimerfettsäure, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Rizinusöl, Dipentaerythrit und andere nicht namentlich genannte Polyesterrohstoffe.

Ebenfalls geeignete Polyolkomponenten a) sind Polycarbonatdiole die z.B durch
20 Umsetzung von Diphenyl- oder Dimethylcarbonat mit niedermolekularen Di- oder Triolen bzw. epsilon-Caprolacton-modifizierten Di- oder Triolen erhalten werden können.

Ebenfalls geeignet sind Polyesterdiole auf Lactonbasis, wobei es sich um Homo-
25 oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen wie z.B. epsilon-Caprolacton oder gamma-Butyrolacton an difunktionelle Startermoleküle handelt. Geeignete Startermoleküle können die oben genannten Diole, aber auch niedermolekulare Polyester- oder Polyetherdiole sein. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die
30 entsprechenden Hydroxycarbonsäuren eingesetzt werden.

Ebenfalls geeignete Polyolkomponenten a) sind Polyetherpolyole. Sie sind insbesondere durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid und/oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF₃ oder basischen Katalysatoren oder aber durch Anlagerung dieser Verbindungen gegebenfalls auch im Gemisch oder nacheinander, an Starterkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkohole, Amine, Aminoalkohole oder Wasser erhältlich.

Die genannten Polyolkomponenten a) können auch als Mischungen, gegebenfalls auch zusammen mit anderen Polyolen a) wie z.B. Polyesteramiden, Polyetherestern, Polyacrylaten, Polyolen auf Epoxidbasis eingesetzt werden.

Die Hydroxylzahl der Polyole a) liegt bei 5 bis 350, vorzugsweise bei 8 bis 200 mg KOH/g Substanz. Die Molekulargewichte der Polyole a) liegen zwischen 300 und 25000, vorzugsweise zwischen 300 und 15000, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform zumindest teilweise Polyole a) mit einem Molekulargewicht von >9000 g/Mol eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt werden als Komponente a) hydrolysestabile Polyole des Molekulargewichtes 300 bis 3500 auf Basis von Carbonatdiolen, Tetrahydrofurandiolen und/oder di- bzw. trifunktionellen Polyethern auf Propylenoxid- bzw. Propylenoxid-/Ethylenoxidbasis eingesetzt, wobei bei Verwendung trifunktioneller Polyether diese höchstens in Mengen bis zu 8 Gew.-% bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des Polymers eingesetzt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird Komponente a) in Mengen von 37 bis 49 Gew.-% eingesetzt.

Der Gesamtanteil an tri- oder -weniger bevorzugt - höherfunktionellen Komponenten a) bis F) beträgt 0 bis 8, vorzugsweise 0 bis 5,5 Gew.-% bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des Polymers.

Die Komponente b) besteht aus mindestens einem organischen Di-, Tri- oder Polyisocyanat des Molekulargewichtes 140 bis 1500, vorzugsweise 168 bis 262. Geeignet sind z.B. Hexamethylendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexyl-methan (H12MDI), 1,4-Butandiisocyanat, Hexahydrodiisocyanatotoluol, Hexahydrodiisocyanatoxytol, Nonantriisocyanat. Prinzipiell geeignet, jedoch nicht bevorzugt sind aromatische Isocyanate wie 2,4- oder 2,6- Diisocyanatotoluol (TDI), Xylylendiisocyanat und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan. Ebenfalls mitverwendet werden können an sich bekannte Polyisocyanate auf Basis der genannten und auch anderer Isocyanate mit Uretidion-, Biuret-, Allophanat-, Isocyanurat-, Iminoxadiazindion- oder Urethanstruktureinheiten, dies ist jedoch nicht bevorzugt.

Besonders bevorzugt ist die ausschließliche Verwendung von aliphatischen bzw. cycloaliphatischen difunktionellen Isocyanaten des Molekulargewichtes 168 bis 222, insbesondere von Isophorondiisocyanat und/oder Hexamethylendiisocyanat.

Die Komponente c) besteht aus mindestens einer (potentiell) ionischen Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppe und/oder mindestens einer nichtionischen Verbindung mit hydrophilen Polyethergruppen und mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppe. Bei den ionischen Verbindungen handelt es sich z.B. um mindestens eine, vorzugsweise eine oder zwei Hydroxyl- und /oder primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweisende Carbonsäure, Sulfonsäure und Phosphorsäure oder um deren Salze. Geeignete Säuren sind z.B. Hydroxypivalinsäure, Dimethylolessigsäure, 2,2'-Dimethylolpropionsäure, 2,2'-Dimethylolbuttersäure, Aminobenzoesäure, 2,2'-Dimethylolpentansäure, Additionsprodukte aus Acrylsäure und Diaminen wie z.B. Ethylendiamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls geeignet ist die Verwendung von gegebenenfalls Ethergruppen aufweisenden Sulfonatdiolen der in US-A 4 108 814 beschriebenen Art. Ebenfalls geeignet sind aminofunktionelle Sulphonate.

Ebenfalls geeignet, allerdings weniger bevorzugt sind (potentiell) kationische Verbindungen mit mindestens einer Hydroxyl- und/oder primären oder sekundären Aminogruppe und mindestens einer tertiären Aminogruppe, bzw. deren Salze mit Carbon-, Sulphon- oder Phosphorsäure.

5

Die freien Säure- bzw. Aminogruppen, insbesondere Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen stellen die vorstehend genannten „potentiell ionischen bzw. anionischen“ Gruppen dar, während es sich bei den durch Neutralisation mit Basen bzw. Säuren erhaltenen salzartigen Gruppen, insbesondere Carboxylatgruppen und Sulphonatgruppen um die vorstehend angesprochenen „ionischen bzw. anionischen“ Gruppen handelt.

10

15

In besonders bevorzugten Ausführungsformen bestehen anionische Komponenten c) aus Sulphonatgruppen enthaltenden Verbindungen oder aus dem Additionsprodukt aus äquivalenten Mengen Acrylsäure und Isophorondiamin.

20

Durch die cycloaliphatische Gruppe dieses Carboxylat-Hydrophilierungsmittels werden eine günstige Verträglichkeit, eine reduzierte Kristallisationsneigung des Polymeren und verbesserte Applikationseigenschaften erhalten. Die Sulphonatgruppen verbessern ebenfalls die Verträglichkeit mit anderen Bindemittelkomponenten, und wirken positiv auf die Hydrolysebeständigkeit und verbessern insgesamt die Stabilität der Schichten.

25

30

Nichtionisch hydrophile Verbindungen c) sind zwingend enthalten und weisen pro Molekül eine oder zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen auf, insbesondere Hydroxyl- und/oder primäre oder sekundäre Aminogruppen sowie mindestens eine hydrophile Polyetherkette. Die Polyetherketten dieser Verbindungen bestehen zu 30 % bis 100 % aus eingebauten Ethylenoxideinheiten, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform 40 bis 95 % eingebaute Ethylenoxideinheiten neben 5 bis 60 % eingebauten Propylenoxideinheiten vorliegen. Geeignete derartige Komponenten c) weisen Molekulargewichte von 300 bis 6000 auf und sind z.B. monofunk-

tionelle Polyethylen-/propylenglykolmonoalkylether wie Breox® 350, 550, 750 von BP Chemicals, Polyether LB® 25, LB® 30, LB® 34, LB® 40 von Bayer AG, Polyethylen-/propylenglykole wie Carbowax® 300, 400, 1000, 2000, 6000 von Union Carbide, di- oder monofunktionelle Polyetheramine wie Jeffamine® ED600, ED900, ED4000, M715, M1000, M2070 von Texaco.

Bevorzugt werden nichtionische monofunktionelle Komponenten c) des Molekulargewichts 1000 bis 2500 mit einem Gehalt an eingebautem Propylenoxid von 10 bis 57 % und einem Gehalt an eingebautem Ethylenoxid von 90 bis 43 % eingesetzt.

Besonders bevorzugt wird eine gemischte Hydrophilierung aus nichtionischen hydrophilen Komponenten c) in Mengen von 2 bis 8 Gew.-%, wobei der Ethylenoxidgehalt dabei nicht mehr als 4,5 Gew.-% beträgt und anionischen Komponenten c) mit Sulphonatgruppen oder Carboxylatgruppen aus dem Umsetzungsprodukt von Isophorondiamin und Acrylsäure in Mengen von 0,5 bis 7 Gew.-% eingesetzt. Diese führt zu Schichten mit ausgezeichneter Stabilität, sehr guten Haftungseigenschaften und guten Verstärkungseigenschaften.

Bei der Komponente d) handelt es sich um mindestens eine, vorzugsweise um mindestens zwei von a), b) und c) verschiedene mono-, di- oder polyfunktionelle Verbindungen des Molekulargewichtes 32 bis 500 mit primären bzw. sekundären Amino- und/oder Hydroxygruppen. Geeignet sind z.B. Ethylendiamin, Diethylentriamin, Isophorondiamin, Hexamethylendiamin, 4,4-Diaminodicyclohexylmethan, Hydroxyethylethylendiamin, Etanolamin, Diethanolamin, Isopropanolamin, Diisopropanolamin, N-Methylethanolamin, Aminomethylpropanol, Hydrazin(hydrat), Propylendiamin, Dimethylethylendiamin, Ethylenglykol, 1,2-, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethylpentandiol, Trimethylolpropan, Glycerin, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, 3-Amino-propyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltributoxysilan, Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan, Umsetzungsprodukte aus Maleinsäuredimethylester, Maleinsäurediethylester

und/oder Maleinsäuredibutylester mit den vorstehend genannten Aminoalkoxysilanen, Umsetzungsprodukt aus (Meth)acrylsäure und dem Glycidester der Versäure (Cardura E10, Shell), Umsetzungsprodukt aus 2 Mol Propylencarbonat und 1 Mol Hydrazin, Adipinsäuredihydrazid und/oder Mischungen der genannten, gegebenenfalls auch mit weiteren Komponenten d). Die Komponenten d) werden bevorzugt in Mengen von 2 bis 8,5 Gew.-% eingesetzt.

Durch geeignete Auswahl der Komponente d) können der Molekulargewichtsaufbau durch Kettenverlängerung, Kettenverzweigung und/oder Kettenabbruch beeinflusst und/oder funktionelle Gruppen eingeführt werden. Werden Komponenten e) zur Herstellung des Prepolymeren eingesetzt, werden vorzugsweise hydroxyfunktionelle Komponenten d) der genannten Art eingesetzt. Werden Komponenten d) zur Kettenverlängerung des Prepolymeren in organischer Lösung oder in wässriger Dispersion eingesetzt, werden vorzugsweise di- und/oder trifunktionelle aminische Komponenten d) eingesetzt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Kettenverlängerungsmittel 0,1 bis 1,2 Gew.-% Hydrazin, bzw. eine äquivalente Menge Hydrazinhydrat eingesetzt.

Für Kettenabbruchreaktionen werden vorzugsweise monoaminofunktionelle Alkoxysilane wie z.B. 3-Aminopropyltriethoxysilan oder 3-Aminopropyltrimethoxysilan, bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 3 Gew.-% eingesetzt.

Durch geeignete Auswahl der Komponente d) kann der Gehalt an freien, für die Vernetzung zur Verfügung stehenden Hydroxyl- und/oder Aminogruppen eingestellt werden.

Dazu werden z.B. Aminoalkohole, besonders bevorzugt Diethanolamin, Diisopropanolamin, Ethanolamin und/oder Hydroxyethylethylendiamin, aber auch Diamine wie z.B. Isophorondiamin, eingesetzt. Bevorzugt wird die Menge (der Überschuss) der

Komponente d) so gewählt, das nur Aminogruppen ganz oder teilweise mit Isocyanatgruppen zur Reaktion gebracht werden, und überschüssige Aminogruppen bzw. vorzugsweise überschüssige Hydroxylgruppen nach Abschluss der Reaktion übrig bleiben.

5

Geeignete monofunktionelle Blockierungsmittel e) können z.B. sein: Butanonoxim, Cyclohexanonoxim, Acetonoxim, Malonester, Triazol, ϵ -Caprolactam, Phenol, Dimethylpyrazol, monofunktionelle Amine wie z.B. Di-butylamin, Di-isopropylamin, monofunktionelle Alkohole wie z.B. Butanol, Cyclohexanol, Isopropanol, tert.-Butanol. Es können auch Mischungen verschiedener Blockierungsmittel eingesetzt werden, insbesondere Mischungen von Blockierungsmitteln, die bei unterschiedlichen Temperaturen deblockieren und so eine bevorzugte Ausführungsform, eine stufenweise Reaktion ermöglichen.

15 Bevorzugte Blockierungsmittel sind Butanonoxim, ϵ -Caprolacton, Dimethylpyrazol sowie Alkohole bzw. Mischungen dieser Blockierungsmittel.

Die Dispersionen können zusätzlich bis 10, vorzugsweise bis 6 Gew.-% einer reaktiven Komponente F) enthalten. Diese Komponente kann bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte jederzeit zugesetzt werden, allerdings erst dann, wenn
20 keine freien NCO-Gruppen mehr vorhanden sind. Geeignete Komponenten F) können z.B. mindestens difunktionelle Amine, Polyamine bzw. Aminoalkohole sein. Vorzugsweise werden lineare aliphatische bzw. besonders bevorzugt cycloaliphatische Diamine eingesetzt. Möglich Komponenten F) sind Hexamethyldiamin, Isophorondiamin, Dimethylethyldiamin, 1,4-Cyclohexandiamin, Trimethylhexandiamin, Dimethylhexandiamin, Jeffamine® (Texaco) wie z.B. 3,3'-[1,4-Butandiyl-
25 bis(oxy)]bis-1-propanamin, 4,4'-Methylen-bis-(2,6-diethylcyclohexanamin), 4,4'-Methylen-bis-(2-methylcyclohexanamin), 4,4'-Methylen-bis-cyclohexanamin, TCD-Diamin. Das Molekulargewicht der Komponente F liegt bei 60 bis 1000, vorzugsweise bei 89 bis 500.
30

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Dispersionen neben blockierten Isocyanatgruppen 1 bis 6 Gew.-% aminofunktionelle Komponenten F) als reaktive Gruppen tragende Komponente.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Dispersionen neben blockierten Isocyanatgruppen ausschließlich ins Polymer eingebaute Hydroxylgruppen als reaktive Gruppen.

- 10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Dispersionen neben blockierten Isocyanatgruppen sowohl aminofunktionelle Komponenten F) als auch ins Polymer eingebaute Hydroxylgruppen als reaktive Gruppen bzw. reaktive Gruppen tragende Komponenten.

- 15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Dispersionen verschieden blockierte Isocyanatgruppen, wobei die Isocyanatgruppen bei unterschiedlichen Temperaturen deblockieren und so einmal zu einem guten Verbund von Glasfaser zur Schlichte und im zweiten Schritt für einen guten Verbund Schlichte zu Kunststoff beitragen.

- 20 Eine solche mögliche Kombination ist die Verwendung von 20 bis 80 Gew.-% Butanonoxim bzw. Dimethylpyrazol zusammen mit 80 bis 20 Gew.-% ϵ -Caprolactam oder mono-funktionellen Alkoholen, wobei die %-Angaben auf die Gesamtmenge Blockierungsmittel e) bezogen sind.

- 25 Das Verhältnis von blockierten NCO-Gruppen zu freien, reaktiven Hydroxyl- und/oder Aminogruppen aus Komponente d) und/oder Komponente F) in den erfindungsgemäßen Dispersionen beträgt 1,00 : 0,25 bis 1,00 : 1,35, vorzugsweise 1,00 : 0,35 bis 1,00 : 0,85 und ganz besonders bevorzugt 1,00 : 0,42 bis 1,00 : 0,58.

- 30 Die erfindungsgemäßen selbstvernetzenden Dispersionen zeigen bei Raumtemperatur bis zu 50°C eine praxisgerechte Lagerstabilität. Nach der Applikation erfolgt eine

Vernetzung bei Temperaturen von 80 bis 280°C, vorzugsweise bei 110 bis 220°C. Die erforderliche Zeit für die Vernetzungsreaktion kann zwischen 20 Sekunden und 45 Minuten, vorzugsweise bei 1 bis 20 Minuten liegen.

- 5 Die Umsetzung der Komponenten a) und b), gegebenenfalls unter Mitverwendung von c) und/oder einer hydroxyfunktionellen Komponente d) kann ein- oder mehrstufig erfolgen. Die Reaktion kann in Substanz oder in organischen Lösemitteln, dann vorzugsweise in Aceton, durchgeführt werden. Dabei wird das Äquivalentverhältnis der OH-funktionellen Komponenten a) und gegebenenfalls c) und/oder d) zur
- 10 NCO-funktionellen Komponente b) so gewählt, dass ein NCO-Überschuss von 20 bis 200, vorzugsweise von 30 bis 150 % resultiert. Das so zunächst hergestellte NCO-funktionelle Prepolymer wird gegebenenfalls mit Lösemittel versetzt und dann ein Teil der verbleibenden NCO-Gruppen mit Komponente e) zur Reaktion gebracht. Diese Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 30 bis 110, ganz
- 15 besonders bevorzugt bei 30 bis 80°C. Die übrigen NCO-Gruppen werden entweder vor dem Dispergieren, dann in acetonischer Lösung, oder während bzw. nach dem Dispergieren mit einer aminofunktionellen Komponente c) und/oder einer amino- bzw. hydroxyaminofunktionellen Komponente e) derart umgesetzt, dass bis 4,0 Gew.-% bezogen auf Feststoff des Polymeren an überschüssigen Amino- und/oder
- 20 Hydroxylgruppen vorhanden sind.

- Abschließend wird gegebenenfalls das Lösemittel destillativ entfernt. Die hydrophilen Komponente c) wird dabei in solchen Mengen eingesetzt, dass stabile Dispersionen entstehen, wobei eine nichtionisch-hydrophile Komponente c) immer mit eingesetzt wird. Werden hydrophile Komponenten in das Prepolymer eingebaut, so werden
- 25 bevorzugt hydroxyfunktionelle ionische und/oder nichtionische Hydrophilierungsmittel eingesetzt. Die Verwendung aminofunktioneller Hydrophilierungsmittel erfolgt bevorzugt in Gegenwart eines Lösungsmittels und im Anschluss an die Prepolymerherstellung, z.B. im Kettenverlängerungsschritt vor, während oder nach der
- 30 Dispergierung.

In einer Verfahrensvariante erfolgt zunächst die Umsetzung der Komponenten a) und b), gegebenenfalls unter Mitverwendung von c) und/oder einer hydroxyfunktionellen Komponente d) in ein- oder mehrstufiger Form. Die Reaktion kann in Substanz oder in organischen Lösemitteln, dann vorzugsweise in Aceton, durchgeführt werden.

5 Dabei wird das Äquivalentverhältnis der OH-funktionellen Komponenten a) und gegebenenfalls c) und/oder d) zur NCO-funktionellen Komponente b) so gewählt, dass ein NCO-Überschuss von 20 bis 200, vorzugsweise von 30 bis 150 % resultiert. Das so zunächst hergestellte NCO-funktionelle Prepolymer wird gegebenenfalls mit Lösemittel versetzt und dann ein Teil der verbleibenden NCO-Gruppen mit Kompo-

10 nente e) zur Reaktion gebracht. Diese Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 30 bis 110, ganz besonders bevorzugt bei 30 bis 80°C. Die übrigen NCO-Gruppen werden entweder vor dem Dispergieren, dann in acetonischer Lösung, oder während bzw. nach dem Dispergieren mit einer aminofunktionellen Komponente c) und/oder einer amino- bzw. hydroxyaminofunktionellen Komponente e) umgesetzt, so

15 dass gegebenenfalls überschüssige Amino- und/oder Hydroxylgruppen in einer Menge bis 4,0 Gew.-% bezogen auf Feststoff des Polymeren vorhanden sind. Die Zugabe der reaktiven Komponente F) in einer Menge bis 10, vorzugsweise bis 6 Gew.-% bezogen auf Feststoffgehalt der Dispersion erfolgt zu einem beliebigen Zeitpunkt der Herstellung, jedoch erst dann, wenn keine freien NCO-Gruppen mehr

20 vorhanden sind.

Abschließend wird gegebenenfalls das Lösemittel destillativ entfernt. Die hydrophilen Komponente c) wird dabei in solchen Mengen eingesetzt, dass stabile Dispersionen entstehen, wobei eine nichtionisch-hydrophile Komponente c) immer mit eingesetzt wird. Werden hydrophile Komponenten in das Prepolymer eingebaut, so werden bevorzugt hydroxyfunktionelle ionische und/oder nichtionische Hydrophilierungsmittel eingesetzt.

25

Die Verwendung aminofunktioneller Hydrophilierungsmittel erfolgt bevorzugt in Gegenwart eines Lösungsmittels und im Anschluss an die Prepolymerherstellung, z.B. im Kettenverlängerungsschritt vor, während oder nach der Dispergierung.

30

Die Umsetzung der Komponenten kann unter Zusatz von Katalysatoren wie z.B. Dibutylzinndilaurat, Zinn-2-octoat, Dibutylzinnoxid oder Diazabicyclononan durchgeführt werden.

5

Zur Überführung der Säuregruppen in Salzgruppen können z.B. Amine wie Triethylamin, N-Methylmorpholin, Diisopropylamin, Hydroxyamine wie Diethanolamin, Triethanolamin, Diisopropanolamin, Aminomethylpropanol, Kalium- oder Natriumhydroxid, Ammoniak und Di- bzw. Polyamine wie Hexamethyldiamin, Isophorondiamin, Dimethylethyldiamin, 1,4-Cyclohexandiamin, Trimethylhexandiamin, Dimethylhexandiamin, Jeffamine® (Texaco) wie z.B. 3,3'-[1,4-Butandiylobis(oxy)]bis-1-propanamin, 4,4'-Methylen-bis-(2,6-diethylcyclohexanamin), 4,4'-Methylen-bis-(2-methylcyclohexanamin), 4,4'-Methylen-bis-cyclohexanamin eingesetzt werden. Dabei kann die oben beschriebene Komponente F) mit ihren freien primären und/oder sekundären Aminogruppen auch die Funktion eines Neutralisationsmittels für eingebaute Säuregruppen übernehmen. Bei einer gemischten Hydrophilierung ist dies bevorzugt.

15

Die Neutralisationsgrade liegen im allgemeinen zwischen 40 und 120 %.

20

Nach dem Dispergieren in/durch Wasser wird solange gerührt, bis sämtliche NCO-Gruppen durch NCO-Wasserreaktion und/oder Kettenverlängerungsreaktion mit Komponente b) und/oder d) abreagiert haben. Ebenfalls möglich ist eine vollständige Umsetzung aller NCO-Gruppen mit den oben genannten OH- bzw. NH-funktionellen Komponenten vor dem Dispergieren in/mit Wasser.

25

Die zur Herstellung der Dispersion gegebenenfalls eingesetzten Lösemittel können teilweise bzw. vorzugsweise ganz aus der Dispersion durch Destillation abgetrennt werden. Besonders bevorzugt enthalten die Dispersionen weniger als 2 Gew.-% flüchtige Löse- und Neutralisationsmittel. Bevorzugte Lösemittel Aceton und N-Methylpyrrolidon.

30

Gegebenenfalls können den Polymeren vor, während oder nach dem Dispergieren auch Hilfs- und Zusatzmittel, wie Antiabsetzmittel, Entschäumer, Verdicker, Emulgatoren, Katalysatoren, Verlaufshilfsmittel, Haftvermittler, Biozide, Antistatika, Lichtschutzmittel, Gleitmittel, Thermostabilisatoren usw. aber auch spezielle oligomere bzw. polymere Verbindungen ohne hydrophile Gruppen zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen weisen mittlere Teilchendurchmesser (bestimmt z.B. durch Laserkorrelationsspektroskopie) von 20 bis 900, vorzugsweise von 50 bis 400 nm auf.

Die Feststoffgehalte der Dispersionen betragen bei Viskositäten von 10 bis 150 Sekunden Auslaufzeit (DIN-4-Becher, 23°C) mindestens 30, vorzugsweise mindestens 35 %. Die pH-Werte liegen zwischen vorzugsweise 5,0 und 11,0.

Die erfindungsgemäßen selbstvernetzenden Dispersionen eignen sich besonders zur Verwendung in oder als Schichten, vorzugsweise Glasfaserschichten. Die Dispersionen können dabei als alleiniges Bindemittel oder zusammen mit anderen Polymeren wie z.B. Polyurethandispersionen, Polyacrylatdispersionen, Polyesterdispersionen, Polyetherdispersionen, Polyepoxididispersionen, Polyvinylester- bzw. Polyvinyletherdispersionen, Polystyrol- bzw. Polyacrylnitrildispersionen, blockierten Polyisocyanaten, blockierten Polyisocyanatdispersionen, Aminovernetzerharzen wie z.B. Melaminharzen verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen selbstvernetzenden Dispersionen bzw. die damit hergestellten Schichten können die üblichen Hilfs- und Zusatzmittel enthalten, wie z.B. Entschäumungsmittel, Verdickungsmittel, Verlaufshilfsmittel, Dispergierhilfsmittel, Katalysatoren, Hautverhinderungsmittel, Antiabsetzmittel, Emulgatoren, Biozide, Haftvermittler, z.B. auf Basis der bekannten nieder- bzw. höhermolekularen Silane, Gleitmittel, Netzmittel, Antistatika.

Die Schichten können über beliebige Methoden appliziert werden, beispielsweise mit Hilfe geeigneter Vorrichtungen wie z.B. Sprüh- oder Walzapplikatoren. Sie können auf die mit hoher Geschwindigkeit aus Spinn Düsen gezogenen Glasfilamente sofort nach deren Erstarren, d.h. noch vor dem Aufwickeln aufgetragen werden. Es ist auch möglich, die Fasern im Anschluss an den Spinnprozess in einem Tauchbad zu schichten. Die beschichteten Glasfasern können entweder nass oder trocken beispielsweise zu Schnittglas weiterverarbeitet werden. Die Trocknung des End- oder Zwischenproduktes findet bei Temperaturen von 100 bis 200°C statt. Unter Trocknung ist dabei nicht alleine die Entfernung von anderen flüchtigen Bestandteilen zu verstehen, sondern z.B. auch das Festwerden der Schichtbestandteile. Der Anteil der Schichte beträgt, bezogen auf die beschichteten Glasfasern 0,1 bis 4 %, vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-%.

Als Matrixpolymere können thermoplastische und auch duromere Polymere verwendet werden.

Die erhaltenen erfindungsgemäßen Dispersionen eignen sich weiterhin für alle Einsatzgebiete, in denen lösemittelhaltige, lösemittelfreie oder andersartige wässrige Anstrich- und Beschichtungssysteme mit einem erhöhten Eigenschaftsprofil Verwendung finden, z.B. Beschichtung mineralischer Untergründe, Lackierung und Versiegelung von Holz und Holzwerkstoffen, Lackierung und Beschichtung metallischer Oberflächen, Lackieren und Beschichten von Kunststoffen sowie die Beschichtung von Textilien und Leder. Die erfindungsgemäßen Dispersionen können dabei als Grundierung, Haftstrich, Haftprimer, Füller, Decklack, Einschichtlack, Deckstrich oder Finish in Form von Klarlacken bzw. klaren Beschichtungen oder auch in pigmentierter Form eingesetzt werden.

Beispiele:**Beispiel 1**

- 5 In einem 6-l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung werden 1170 g eines difunktionellen Polypropylenglykols mit dem Molgewicht 1000 g/Mol, 135 g Polyether LB25 (Bayer AG, monofunktioneller Polyether auf Ethylenoxid-/Propylenoxidbasis, Molgewicht 2245 g/Mol) und 122,4 g ethoxyliertes Trimethylolpropan (Molekulargewicht 306) eingewogen bei 60°C homogenisiert und dann mit 759 g
- 10 Isophorondiisocyanat solange umgesetzt, bis der theoretische NCO-Wert erreicht worden ist. Das NCO-funktionelle Polyurethan-Prepolymer wird dann mit 94,8 g ϵ -Caprolactam versetzt und bei 80°C gerührt bis der theoretische NCO-gehalt erreicht ist, mit 1500 g Aceton verdünnt und mit einer 25%igen wässrigen Lösung von 23,5 g Hydrazin und 125,3 g des Umsetzungsproduktes aus 1 Mol Acrylsäure und 1 Mol
- 15 Isophorondiamin solange umgesetzt bis keine NCO-Gruppen durch Infrarotspektroskopie mehr nachweisbar sind. Nach Zugabe von 24 g Irganox 245 (Ciba-Geigy), 44 g 4,4'-Methylen-bis-cyclohexanamin und 6 g Triethylamin wird mit 3000 g Wasser dispergiert. Nach dem Abdestillieren des Acetons erhält man eine selbstvernetzende Dispersion, die einen Feststoffgehalt von 43 % aufweist, und blockierte NCO-Gruppen sowie ein reaktives Diamin enthält.
- 20

Beispiel 2

- 25 In einem 6-l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung werden 1000 g eines difunktionellen Polypropylenglykols mit dem Molgewicht 1000 g/Mol, 152 g Polyether LB25 (Bayer AG, monofunktioneller Polyether auf Ethylenoxid-/Propylenoxidbasis, Molgewicht 2245 g/Mol), 69,4 g eines Natrium-Sulphonat-Diols des Molekulargewichts 432 g/Mol und 107 g Trimethylolpropan eingewogen, bei 70°C aufgeschmolzen und dann mit 577 g Isophorondiisocyanat und 269 g Hexamethylen-
- 30 diisocyanat solange umgesetzt, bis der theoretische NCO-Wert erreicht worden ist. Das NCO-funktionelle Polyurethan-Prepolymer wird dann mit 600 g Aceton ver-

dünnt und mit einer 40%-igen Lösung in Aceton von 73 g Dimethylpyrazol, 51 g Hydrazin und 47 g N-Methylethanolamin umgesetzt. 30 Minuten nach Zugabe der Lösung wird durch Zugabe von Wasser eine selbstvernetzende Dispersion erhalten, die nach dem Abdestillieren des Acetons einen Feststoffgehalt von 40 % aufweist, und sowohl blockierte NCO-Gruppen als auch Hydroxylgruppen an das Polymer gebunden enthält.

Beispiel 3

In einem 10-l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung werden 1775 g eines difunktionellen Polycarbonatdiols mit dem Molgewicht 2000 g/Mol Desmophen 2020, Bayer AG), 101 g Polyether LB25 (Bayer AG, monofunktioneller Polyether auf Ethylenoxid-/Propylenoxidbasis, Molgewicht 2245 g/Mol) eingewogen, bei 70°C aufgeschmolzen und dann mit 254 g Isophorondiisocyanat und 192 g Hexamethyldiisocyanat solange umgesetzt, bis der theoretische NCO-Wert erreicht worden ist. Das NCO-funktionelle Polyurethan-Prepolymer wird dann mit 3200 g Aceton verdünnt und mit 35 g Butanonoxim solange umgesetzt bis der theoretische NCO-Wert erreicht ist. Anschließend wird eine Mischung aus 83 g Isophorondiamin, 4g Hydrazin, 26 g Aminoethylaminoethansulphonsäure in Form des Natriumsalzes, 23,5 g Hydroxyethylethylendiamin und 260 g Wasser in 2 Minuten zugegeben. 15 Minuten nach Zugabe der Lösung wird durch Zugabe von 3300g Wasser eine selbstvernetzende Dispersion erhalten, die nach dem Abdestillieren des Acetons einen Feststoffgehalt von 40 % aufweist, und sowohl blockierte NCO-Gruppen als auch Hydroxylgruppen an das Polymer gebunden enthält.

Beispiel 4

In einem 6-l-Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl- und Heizvorrichtung werden 1600 g eines difunktionellen Tetrahydrofuranpolyethers mit dem Molgewicht 2000 g/Mol, 800 g eines Tetra-hydrofuranpolyethers mit dem Molekulargewicht 1000, 224 g Polyether LB25 (Bayer AG, monofunktioneller Polyether auf Ethylenoxid-/Propylen-

oxidbasis, Molgewicht 2245 g/Mol), 270 g Butandiol und 302 g eines Natrium-Sulphonat-Diols des Molekulargewichts 432 g/Mol eingewogen, bei 70°C homogenisiert, mit 1332 g Isophorondiisocyanat und 655 g Hexamethyldiisocyanat versetzt und bei 100°C solange umgesetzt, bis der theoretische NCO-Wert erreicht worden ist. Das NCO-funktionelle Polyurethan-Prepolymer wird bei 75°C mit 78 g Butanonoxim (gelöst in 55 g N-Methylpyrrolidon) solange umgesetzt, bis der theoretische NCO-Wert erreicht ist. Dann wird in 8000 g auf 45°C erwärmtem Wasser in 10 Minuten dispergiert und anschließend eine Mischung aus 168 g Ethylendiamin, 22g Hydrazin, 24 g Ethanolamin und 200 g Wasser in 5 Minuten zugegeben. Nach 3 Stunden Rühren bei 45°C sind keine freien NCO-Gruppen mehr nachweisbar, dann werden 51 g Isophorondiamin zugegeben. Man erhält eine selbstvernetzende Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 40 %, die blockierte NCO-Gruppen und freie Hydroxylgruppen an das Polymer gebunden, sowie ein reaktives Diamin enthält.

Unter Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersionen 1 bis 4), den üblichen Hilfsmitteln, u.a. einem Gleitmittel und 3-Aminopropyltriethoxysilan als Haftvermittler (10 % bezogen auf die Menge eingesetzter Dispersion), wurden in üblicher und bekannter Weise Glasfasern hergestellt, geschlichtet, geschnitten und getrocknet. Die Glasfasern wurden zur Verstärkung in Polyamid 6,6 eincompoundiert.

Die Verarbeitungseigenschaften der Schlichten auf Basis der erfindungsgemäßen Dispersionen waren sehr gut. Es traten keinerlei Probleme mit der Bildung von Stippen oder Ausfällungen während der Anwendung auf, auch die Lagerstabilität war ausgezeichnet. Das Schüttvolumen der beschichteten und zerkleinerten Glasfasern wurde als relativ niedrig, und damit als gut bezeichnet. Der Schlichtegehalt lag bei 1,2 bis 1,6 %.

Die mechanischen Werte der daraus hergestellten Prüfkörper lagen auf hohem Niveau. Die Zugfestigkeiten (DIN 53455) lagen im Bereich von 190 bis 201 MPa, die Biegefestigkeiten (DIN 53457) lagen im Bereich von 280 bis 305 MPa, Die Schlagzähigkeiten (DIN ISO 180) lagen zwischen 61,5 und 65 KJ/m².

Die Prüfkörper wurden einem Hydrolysetest bei 110°C in einer Wasser/Ethylenglykol/ Propylenglykol-Mischung unterzogen. Im Abstand von 2 Wochen wurde die Biegefestigkeit überprüft. Nach 2 Wochen betrug die Biegefestigkeit im Mittel noch
5 ca. 145 Mpa, nach 4 Wochen im Mittel noch ca. 135 Mpa und nach 6 Wochen noch etwa 125 Mpa. Dies Werte sind als gut zu beurteilen.

Patentansprüche

1. Selbstvernetzende Dispersionen auf Basis von Polyurethanen, Polyurethan-Polyharnstoffen bzw. Polyharnstoffen, die an das Polymer gebundene blockierte Isocyanatgruppen und zusätzlich an das Polymer gebundene, reaktive Hydroxyl- bzw. Aminogruppen und/oder bis 10 Gew.-% einer reaktiven Komponente, bestehend aus mindestens einem Diamin, Polyamin bzw. Hydroxyamin des Molekulargewichtes 60 bis 1000 enthalten, bei Raumtemperatur bis 50°C lagerstabil sind und bei 90 bis 280°C unter Vernetzung abreagieren.
2. Selbstvernetzende Dispersionen auf Basis von Polyurethanen, Polyurethan-Polyharnstoffen bzw. Polyharnstoffen, die in dispergierter bzw. gelöster Form Umsetzungsprodukte aus
- a) mindestens einer Polyolkomponente,
 - b) mindestens einer Di-, Tri- und/oder Polyisocyanatkomponente,
 - c) mindestens einer hydrophilen, nichtionischen bzw. (potentiell) ionischen Aufbaukomponente, bestehend aus Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer hydrophilen Polyetherkette und/oder aus Verbindungen mit mindestens einer, gegebenenfalls mindestens teilweise neutralisiert vorliegenden, zur Salzbildung fähigen Gruppe und mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe,
 - d) mindestens einer von a) bis c) verschiedenen Aufbaukomponente des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 500 mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und

- e) mindestens eines monofunktionellen Blockierungsmittels,

wobei c) in solcher Menge eingesetzt wird, dass eine stabile Dispersion entsteht, wobei entweder eine Komponente d) derart eingesetzt wird, dass die resultierende Dispersion neben blockierten Isocyanatgruppen reaktive, freie Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthält und/oder wobei in der resultierenden Dispersion eine Komponente F), bestehend aus mindestens einem reaktiven Diamin, Polyamin und/oder Hydroxyamin enthalten ist, wobei der Anteil an reaktiven Hydroxyl- bzw. Aminogruppen aus d) und/oder F) nicht 0 sein kann.

3. Selbstvernetzende Dispersion gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das in dispergierter bzw. gelöster Form vorliegende Umsetzungsprodukt aus

- a) 30 bis 90 Gew.-% mindestens einer Polyolkomponente des Hydroxylzahlbereiches 5 bis 350,
- b) 10 bis 50 Gew.-% mindestens einer Di-, Tri- und/oder Polyisocyanatkomponente,
- c) 1 bis 20 Gew.-% mindestens einer hydrophilen, nichtionischen bzw. (potentiell) ionischen Aufbaukomponente, bestehend aus Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und mindestens einer hydrophilen Polyetherkette und/oder aus Verbindungen mit mindestens einer, gegebenenfalls mindestens teilweise neutralisiert vorliegenden, zur Salzbildung fähigen Gruppe und mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe,

- 27 -

d) 1 bis 20 Gew.-% mindestens einer von a) bis c) verschiedenen Aufbaukomponente des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 500 mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe,

5 e) 0,2 bis 7,5 Gew.-% mindestens eines monofunktionellen Blockierungsmittels,

wobei c) in solcher Menge eingesetzt wird, dass eine stabile Dispersion entsteht, wobei entweder eine Komponente d) derart eingesetzt wird, dass die
10 resultierende Dispersion neben blockierten Isocyanatgruppen reaktive, freie Hydroxyl- und/oder Aminogruppen in Mengen von 0 bis 4 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion enthält und/oder wobei in der resultierenden Dispersion 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Feststoffgehalt der Dispersion einer Komponente F), bestehend aus mindestens einem reaktiven
15 Diamin, Polyamin und/oder Hydroxyamin, enthalten sind und wobei der Anteil an reaktiven Hydroxyl- bzw. Aminogruppen aus d) und/oder F) nicht 0 sein kann, besteht.

4. Selbstvernetzende Dispersion gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch
20 gekennzeichnet, dass das in dispergierter bzw. gelöster Form vorliegende Umsetzungsprodukt aus

a) 35 bis 75 Gew.-% mindestens einer Polyolkomponente des Hydroxylzahlbereiches 5 bis 350,

25

b) 15 bis 40 Gew.-% mindestens einer Diisocyanatkomponente,

30

c) 2,5 bis 15 Gew.-% mindestens einer hydrophilen, nichtionischen Verbindung mit einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und einer hydrophilen Polyetherkette, sowie einer (potentiell) anionischen Verbindung, mit einer, gegebenenfalls mindestens teilweise neutrali-

siert vorliegenden, zur Salzbildung fähigen Gruppe und mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe,

5 d) 1 bis 11 Gew.-% mindestens einer von a) bis c) verschiedenen Aufbaukomponenten des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 500 mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und

e) 0,2 bis 6 Gew.-% Blockierungsmittel,

10 wobei die Summe aus a) bis e) 100 % beträgt, wobei c) in solcher Menge eingesetzt wird, dass eine stabile Dispersion entsteht und wobei eine Komponente d) derart eingesetzt wird, dass die resultierende Dispersion neben blockierten Isocyanatgruppen reaktive, freie Hydroxyl- und/oder Aminogruppen in Mengen von 0 bis 2,5 Gew.-% bezogen auf den
15 Feststoffgehalt der Dispersion enthält und/oder wobei in der resultierenden Dispersion 0 bis 6 Gew.-%, bezogen auf Feststoffgehalt der Dispersion einer Komponente F), bestehend aus mindestens einem reaktiven Diamin, Polyamin und/oder Hydroxyamin, enthalten sind, wobei der Anteil an reaktiven Hydroxyl- bzw. Aminogruppen aus d) und/oder F) nicht 0 sein
20 kann, besteht.

5. Selbstvernetzende Dispersion gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das in dispergierter bzw. gelöster Form vorliegende Umsetzungsprodukt enthalten ist aus

25 a) 37 bis 49 Gew.-% mindestens einer Polyolkomponente des Hydroxylzahlbereiches 8 bis 200,

30 b) 15 bis 40 Gew.-% Isophorondiisocyanat und/oder Hexamethylen-diisocyanat,

c) 2,5 bis 15 Gew.-% mindestens einer hydrophilen, nichtionischen Verbindung mit einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und einer hydrophilen Polyetherkette, sowie einer (potentiell) anionischen Verbindung, mit einer, gegebenenfalls mindestens teilweineutralisiert vorliegenden, zur Salzbildung fähigen Gruppe und mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe,

d) 2 bis 8,5 Gew.-% mindestens zwei von a) bis c) verschiedenen Aufbaukomponenten des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 500 mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe und

e) 0,2 bis 6 Gew.-% Blockierungsmittel,

wobei die Summe aus a) bis e) 100 % beträgt, wobei c) in solcher Menge eingesetzt wird, dass eine stabile Dispersion entsteht und wobei eine Komponente d) derart eingesetzt wird, dass die resultierende Dispersion neben blockierten Isocyanatgruppen reaktive, freie Hydroxyl- und/oder Aminogruppen in Mengen von 0 bis 2,5 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion enthält und/oder wobei in der resultierenden Dispersion 0 bis 6 Gew.-%, bezogen auf Feststoffgehalt der Dispersion einer Komponente F), bestehend aus mindestens einem reaktiven Diamin, Polyamin und/oder Hydroxyamin, enthalten sind, wobei der Anteil an reaktiven Hydroxyl- bzw. Aminogruppen aus d) und/oder F) nicht 0 sein kann, besteht.

6. Reaktive Dispersion gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente c) aus nichtionischen hydrophilen Verbindungen in Mengen von 2 bis 8 Gew.-%, wobei der Ethylenoxidgehalt dabei nicht mehr als 4,5 Gew.-% beträgt und anionischen Verbindungen in Mengen von 0,5 bis 7 Gew.-%, besteht.

7. Reaktive Dispersion gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente a) besteht aus Polycarbonatdiolen, Polytetrahydrofurandiolen und/oder di- bzw. trifunktionellen Polypropylenglykolen des Molekulargewichtes 300 bis 3500, wobei maximal 8 % trifunktioneller Polyole bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt enthalten sind.
8. Reaktive Dispersion gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente b) ausschließlich aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate des Molekulargewichts 168 bis 262 eingesetzt
9. Reaktive Dispersion gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als eine Komponente d) 0 bis 3 Gew.-% eines monoaminofunktionellen Alkoxysilans enthalten sind.
10. Reaktive Dispersion gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente e) eine Mischung von unterschiedlich reaktiven Blockierungsmitteln enthalten ist.
11. Reaktive Dispersion gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass neben blockierten Isocyanatgruppen ausschließlich ans Polymer durch Verwendung mindestens eines Hydroxyamines als Komponente d) gebundene Hydroxylgruppen vorhanden sind.
12. Reaktive Dispersion gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass neben den blockierten Isocyanatgruppen 1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf Feststoffgehalt der Dispersion einer Komponente F), bestehend aus mindestens einem reaktiven aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diamin, enthalten sind.

13. Reaktive Dispersion gemäß den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis aller blockierten Isocyanatgruppen zu allen freien, reaktiven Hydroxyl- und/oder Aminogruppen 1,00 : 0,35 bis 1,00 : 0,85 beträgt.
- 5
14. Reaktive Dispersion gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als anionische Hydrophilisierungskomponente ausschließlich Sulphonatgruppen enthaltende Verbindungen enthalten sind.
- 10
15. Reaktive Dispersion gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass anionische Hydrophilisierungskomponenten zu mindestens 75 % aus dem Umsetzungsprodukt aus äquivalenten Mengen Isophorondiamin und Acrylsäure bestehen.
- 15
16. Reaktive Dispersion gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass 0,1 bis 1,2 Gew.-% Hydrazin bzw. eine äquivalente Menge Hydrazinhydrat als Kettenverlängerungsmittel d) eingebaut sind.
- 20
17. Reaktive Dispersion gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente F) als Neutralisationsmittel für ans Polymer gebundene Säuregruppen fungiert.
- 25
18. Verfahren zur Herstellung selbstvernetzender Dispersionen gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass aus mindestens einem Polyol a), mindestens einer Isocyanatkomponente b) gegebenenfalls unter Mitverwendung hydrophilisierender Komponenten c) bzw. von Komponenten d) zunächst ein Isocyanat-funktionelles Prepolymer hergestellt wird, dann ein Teil der verbleibenden Isocyanatgruppen mit mindestens einem Blockierungsmittel e) umgesetzt wird und dann die übrigen Isocyanatgruppen entweder vor, während oder nach dem Dispergieren gegebenenfalls mit hydrophilisierenden Komponenten c) und/oder Komponenten d) umgesetzt werden,
- 30

- anschließend gegebenenfalls das vor, während oder nach der Prepolymerherstellung gegebenenfalls zugesetzte Lösemittel destillativ entfernt wird, wobei die hydrophilisierende(n) Komponente(n) c) in solcher Menge eingesetzt werden, dass eine stabile Dispersion entsteht und wobei eine Komponente d) so eingesetzt wird, dass in der selbstvernetzenden Dispersion neben blockierten Isocyanatgruppen freie, reaktive Hydroxyl- und/oder Aminogruppen an das Polymer gebunden sind.
- 5
19. Verfahren zur Herstellung selbstvernetzender Dispersionen gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass aus mindestens einem Polyol a), mindestens einer Isocyanatkomponente b) gegebenenfalls unter Mitverwendung hydrophilisierender Komponenten c) bzw. von Komponenten d) zunächst ein Isocyanat-funktionelles Prepolymer hergestellt wird, dann ein Teil der verbleibenden Isocyanatgruppen mit mindestens einem Blockierungsmittel e) umgesetzt wird und dann die übrigen Isocyanatgruppen entweder vor, während oder nach dem Dispergieren gegebenenfalls mit hydrophilisierenden Komponenten c) und/oder Komponenten d) umgesetzt werden und wobei eine reaktive Komponente f) vor, während oder nach dem Dispergieren dann zugesetzt wird, wenn keine freien Isocyanatgruppen mehr vorhanden sind und anschließend das vor, während oder nach der Prepolymerherstellung gegebenenfalls zugesetzte Lösemittel destillativ entfernt wird, so dass in der selbstvernetzenden Dispersion neben blockierten Isocyanatgruppen gegebenenfalls freie, reaktive Hydroxyl- und/oder Aminogruppen an das Polymer gebunden sind und in Form von Diaminen, Polyaminen bzw. Hydroxyaminen reaktive Amino- und/oder Hydroxylgruppen enthalten sind.
- 10
- 15
- 20
- 25
20. Verwendung selbstvernetzender Dispersionen gemäß den Ansprüchen 1 und 2 in oder als Lack oder Beschichtung.
- 30
21. Verwendung selbstvernetzender Dispersionen gemäß den Ansprüchen 1 und 2 in oder als Schichte bzw. Glasfaserschichte.

22. Glasfaserschichten, enthaltend selbstvernetzende Dispersionen gemäß den Ansprüchen 1 und 2.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02486

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/08 C08G18/80 C03C25/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 784 097 A (BAYER AG) 16. Juli 1997 (1997-07-16) Seite 8, Zeile 28 - Zeile 29; Anspruch 1; Beispiele 1-3	1-17, 19-21
X	US 5 563 208 A (KOENIG EBERHARD ET AL) 8. Oktober 1996 (1996-10-08) in der Anmeldung erwähnt Spalte 5, Zeile 36; Ansprüche 1-8; Beispiele 1-3	1-17, 19, 20
A	DE 36 41 494 A (BAYER AG) 9. Juni 1988 (1988-06-09) Seite 9, Zeile 14; Ansprüche 1,2; Beispiel 6	1-21
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Juli 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/07/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2260 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02486

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 93 24550 A (BAYER AG ; KOENIG EBERHARD (DE); PEDAIN JOSEF (DE)) 9. Dezember 1993 (1993-12-09) Ansprüche 1-4; Beispiele 1-3 -----	1-17, 19, 20
A	DE 25 53 839 A (BAYER AG) 2. Dezember 1976 (1976-12-02) Ansprüche 1, 2 -----	1-21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02486

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0784097 A	16-07-1997	DE 19548030 A	26-06-1997
		CA 2193031 A	22-06-1997
		US 5738912 A	14-04-1998
US 5563208 A	08-10-1996	DE 4218184 A	09-12-1993
		CA 2135385 A	09-12-1993
		CZ 9403017 A	12-04-1995
		WO 9324550 A	09-12-1993
		EP 0663929 A	26-07-1995
		JP 7507336 T	10-08-1995
DE 3641494 A	09-06-1988	AT 85352 T	15-02-1993
		CA 1334231 A	31-01-1995
		DE 3784030 A	18-03-1993
		EP 0269972 A	08-06-1988
		ES 2044894 T	16-01-1994
		JP 2678448 B	17-11-1997
		JP 63145317 A	17-06-1988
		US 4764553 A	16-08-1988
WO 9324550 A	09-12-1993	DE 4218184 A	09-12-1993
		CA 2135385 A	09-12-1993
		CZ 9403017 A	12-04-1995
		EP 0663929 A	26-07-1995
		JP 7507336 T	10-08-1995
		US 5563208 A	08-10-1996
DE 2553839 A	02-12-1976	KEINE	

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 18/08

C08G 18/80 C03C 25/32

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00805504.1

[43] 公开日 2002 年 4 月 17 日

[11] 公开号 CN 1345344A

[22] 申请日 2000.3.21 [21] 申请号 00805504.1

[30] 优先权

[32] 1999.4.1 [33] DE [31] 19914882.1

[86] 国际申请 PCT/EP00/02486 2000.3.21

[87] 国际公布 WO00/59973 德 2000.10.12

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.25

[71] 申请人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 H·布鲁姆 K·瑙约克斯

E·科尼格

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 邵 红

权利要求书 5 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 用于施胶剂的自交联聚氨酯-聚氨酯-聚脲或聚脲分散体

[57] 摘要

本发明涉及自交联聚氨酯-聚氨酯-聚脲或聚脲分散体,此种分散体的制备方法及其应用。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种基于聚氨酯、聚氨酯-聚脲或聚脲的自交联分散体，包含键合在聚合物上的封堵异氰酸酯基团，还包含键合在聚合物上的活性羟基或氨基基团和/或最高 10 wt% 包含至少 1 种分子量介于 60~1000 的二胺、多胺或羟基胺的活性组分，在室温至最高 50℃ 下可稳定贮存，而在 90~280℃ 起反应并交联。

2. 一种基于聚氨酯、聚氨酯-聚脲或聚脲的自交联分散体，它是下列组分的分散或溶解形式的反应产物：

a) 至少 1 种多元醇组分，

b) 至少 1 种二-、三-和/或多异氰酸酯组分，

c) 至少 1 种亲水非离子或(潜在)离子结构组分，包含带有至少 1 个能与异氰酸酯基团起反应的基团以及至少 1 个亲水聚醚链的化合物，和/或带有至少 1 个能成盐并任选地至少以部分中和形式存在的基团以及至少 1 个能与异氰酸酯基团起反应的基团的化合物，

d) 至少 1 种不同于 a)~c) 的结构组分，其分子量介于 32~500，带有至少 1 个能与异氰酸酯基团起反应的基团，以及

e) 至少 1 种单官能封堵剂，

其中 c) 的用量应保证获得稳定分散体，其中或者，组分 d) 被用来使形成的分散体除了包含封堵的异氰酸酯基团之外，还包含活性游离羟基和/或氨基基团，和/或其中所形成的分散体包含组分 F)，后者包含至少 1 种活性二胺、多胺和/或羟基胺，其中来自 d) 和/或 F) 的活性羟基或氨基基团的比例不能为零。

3. 权利要求 1 和 2 的自交联分散体，其特征在于，以分散或溶解形式存在的该反应产物包含：

a) 30~90 wt% 至少 1 种羟基值介于 5~350 的多元醇组分，

b) 10~50 wt% 至少 1 种二-、三-和/或多异氰酸酯组分，

c) 1~20 wt% 至少 1 种亲水非离子或(潜在)离子结构组分，包含带有至少 1 个能与异氰酸酯基团起反应的基团以及至少 1 个亲水聚醚链的化合物，和/或带有至少 1 个能成盐并任选地至少以部分中和形式存在的基团以及至少 1 个能与异氰酸酯基团起反应的基团的化合物，

d) 1~20 wt% 至少 1 种不同于 a)~c) 的结构组分，其分子量介

于 32~500, 带有至少 1 个能与异氰酸酯基团起反应的基团, 以及

e) 0.2~7.5 wt% 至少 1 种单官能封堵剂,

其中 c) 的用量应保证获得稳定分散体, 其中或者, 组分 d) 被用来使形成的分散体除了包含封堵的异氰酸酯基团之外, 还包含按分散体固体含量计 0~4 wt% 活性游离羟基和/或氨基基团, 和/或其中所形成的分散体包含按分散体固体含量计 0~10 wt% 组分 F), 后者包含至少 1 种活性二胺、多胺和/或羟基胺, 其中来自 d) 和/或 F) 的活性羟基或氨基基团的比例不能为零。

4. 权利要求 1~3 中任何一项的自交联分散体, 其特征在于, 以分散或溶解形式存在的该反应产物包含:

a) 35~75 wt% 至少 1 种羟基值介于 5~350 的多元醇组分,

b) 15~40 wt% 至少 1 种二异氰酸酯组分,

c) 2.5~15 wt% 至少 1 种带有能与异氰酸酯基团起反应的基团和亲水聚醚链的亲水非离子化合物, 以及另一种带有能成盐并任选地至少以部分中和形式存在的基团以及至少 1 个能与异氰酸酯基团起反应的基团的(潜在)阴离子化合物,

d) 1~11 wt% 至少 1 种不同于 a)~c) 的结构组分, 其分子量介于 32~500, 带有至少 1 个能与异氰酸酯基团起反应的基团, 以及

e) 0.2~6 wt% 封堵剂,

其中 a)~e) 的总和是 100%, 其中 c) 的用量应保证获得稳定分散体, 其中组分 d) 被用来使形成的分散体除了包含封堵的异氰酸酯基团之外, 还包含按分散体固体含量计 0~2.5 wt% 活性游离羟基和/或氨基基团, 和/或其中所形成的分散体包含按分散体固体含量计 0~6 wt% 组分 F), 后者包含至少 1 种活性二胺、多胺和/或羟基胺, 其中来自 d) 和/或 F) 的活性羟基或氨基基团的比例不能为零。

5. 权利要求 1~4 中任何一项的自交联分散体, 其特征在于, 其中含有以分散或溶解形式存在的该反应产物, 并且包含:

a) 37~49 wt% 至少 1 种羟基值介于 8~200 的多元醇组分,

b) 15~40 wt% 异佛尔酮二异氰酸酯和/或六亚甲基二异氰酸酯,

c) 2.5~15 wt% 至少 1 种带有能与异氰酸酯基团起反应的基团和亲水聚醚链的亲水非离子化合物, 以及另一种带有能成盐并任选地至少以部分中和形式存在的基团以及至少 1 个能与异氰酸酯基团起反

应的基团的(潜在)阴离子化合物,

d) 2~8.5 wt%至少 2 种不同于 a)~c)的结构组分, 其分子量介于 32~500, 带有至少 1 个能与异氰酸酯基团起反应的基团, 以及

e) 0.2~6 wt%封堵剂,

- 5 其中 a)~e)的总和是 100%, 其中 c)的用量应保证获得稳定分散体, 其中组分 d)被用来使形成的分散体除了包含封堵的异氰酸酯基团之外, 还包含按分散体固体含量计 0~2.5 wt%活性游离羟基和/或氨基基团, 和/或其中所形成的分散体包含按分散体固体含量计 0~6 wt%组分 F), 后者包含至少 1 种活性二胺、多胺和/或羟基胺, 其中来自
10 d)和/或 F)的活性羟基或氨基基团的比例不能为零。

6. 权利要求 1~5 中任何一项的活性分散体, 其特征在于, 组分 c)包含 2~8 wt%环氧乙烷含量不大于 4.5 wt%的非离子亲水化合物, 以及 0.5~7 wt%阴离子化合物。

7. 权利要求 1~5 中任何一项的活性分散体, 其特征在于, 组分
15 a)包含分子量介于 300~3500 的聚碳酸酯二醇、聚四氢呋喃二醇和/或二-或三官能聚丙二醇, 其中三官能多元醇的含量, 按总固体含量计最高为 8%。

8. 权利要求 1~5 中任何一项的活性分散体, 其特征在于, 所包含的组分 b)唯一地是分子量介于 168~262 的脂族和/或环脂族二异
20 氰酸酯。

9. 权利要求 1~5 中任何一项的活性分散体, 其特征在于, 所包含的组分 d)是 0~3 wt%单氨基官能烷氧基硅烷。

10. 权利要求 1~5 中任何一项的活性分散体, 其特征在于, 所包含的组分 e)是具有不同活性的封堵剂的混合物。

- 25 11. 权利要求 1~5 中任何一项的活性分散体, 其特征在于, 由于使用了至少 1 种羟基胺作为组分 d)故除了封堵异氰酸酯基团之外, 还存在唯一地键合在聚合物上羟基基团。

12. 权利要求 1~5 中任何一项的活性分散体, 其特征在于, 它除了包含封堵的多异氰酸酯基团之外, 还包含, 按分散体固体含量计,
30 1~6 wt%含有至少 1 种活性脂族和/或环脂族二胺的组分 F)。

13. 权利要求 1~12 中任何一项的活性分散体, 其特征在于, 全部封堵的异氰酸酯基团对全部游离活性羟基和/或氨基基团的比例介

于 1.00:0.35 ~ 1.00:0.85.

14. 权利要求 1~6 中任何一项的活性分散体, 其特征在于, 所包含的阴离子亲水组分是唯一含磷酸根基团的化合物。

15. 权利要求 1~6 中任何一项的活性分散体, 其特征在于, 至少 75% 阴离子亲水组分包含等当量异佛尔酮二胺与丙烯酸的反应产物。

16. 权利要求 1~5 中任何一项的活性分散体, 其特征在于, 结合进了 0.1~1.2 wt% 胍或等当量水合胍, 作为增链剂 d)。

17. 权利要求 1~5 中任何一项的活性分散体, 其特征在于, 组分 F) 起到键合在聚合物上的酸基团的中和剂作用。

18. 一种制备权利要求 1 和 2 的自交联分散体的方法, 其特征在于, 首先由至少 1 种多元醇 a)、至少 1 种异氰酸酯组分 b), 任选地再使用亲水组分 c) 或组分 d), 制备一种异氰酸酯官能预聚物, 然后一部分剩余异氰酸酯基团与至少 1 种封堵剂 e) 起反应, 然后, 在分散之前、期间或以后其他异氰酸酯基团任选地与亲水组分 c) 和/或组分 d) 起反应, 然后, 将预聚物制备之前、期间或以后任选加入的溶剂任选地借助蒸馏移出, 其中该 1 种或多种亲水组分 c) 的用量应保证获得稳定分散体, 并且其中组分 d) 被用来使, 除了封堵的异氰酸酯基团之外任选地还有游离活性羟基和/或氨基基团键合到自交联分散体中的聚合物上。

19. 一种制备权利要求 1 和 2 的自交联分散体的方法, 其特征在于, 首先由至少 1 种多元醇 a)、至少 1 种异氰酸酯组分 b), 任选地再使用亲水组分 c) 或组分 d), 制备一种异氰酸酯官能预聚物, 然后一部分剩余异氰酸酯基团与至少 1 种封堵剂 e) 起反应, 然后, 在分散之前、期间或以后其他异氰酸酯基团任选地与亲水组分 c) 和/或组分 d) 起反应, 以及其中在分散之前、期间或以后当不再有游离异氰酸酯基团存在时加入活性组分 F), 然后, 将预聚物制备之前、期间或以后任选加入的溶剂借助蒸馏移出, 于是除了封堵的异氰酸酯基团之外任选地还有游离活性羟基和/或氨基基团键合到自交联分散体中的聚合物上, 并且还含有二胺、多胺或羟基胺形式的活性氨基和/或羟基基团。

20. 权利要求 1 和 2 的自交联分散体在油漆或涂料中或作为油漆或涂料的应用。

01.09.25

21. 权利要求 1 和 2 的自交联分散体在胶料或玻璃纤维胶料中或作为胶料或玻璃纤维胶料的应用。

22. 玻璃纤维胶料，它包含权利要求 1 和 2 的自交联分散体。

说明书

用于施胶剂的自交联聚氨酯、聚
氨酯-聚脲或聚脲分散体

5 本发明涉及自交联聚氨酯、聚氨酯-聚脲或聚脲分散体，此种分散体的制备方法及其应用。

聚氨酯分散体的应用，例如用于制备玻璃纤维胶料，可见诸于 US-A 4 255 317。类似地，基于封堵的多异氰酸酯与聚氨酯分散体二者组合的硬化剂成分的应用可由，例如 EP-A 792 900 得知。其中并未描述自交联分散体。

10 一种带有用丁酮肟封堵的异氰酸酯基团、还混入了例如异佛尔酮二胺之类的二胺的 PU(聚氨酯)水分散体，描述在 US-A 4 387 181 中，但未提及所述分散体作为胶料的应用。相反，描述的是一种特殊制备方法，其中包含封堵异氰酸酯基团的该分散体借助与二胺在 70℃ 反应，例如 12 h 而实现增链。由此获得一种不再可能进行后交联的高分子量分散体。此种分散体不大适合用于玻璃纤维胶料。

US-A 5 563 208 描述一种漆分散体，其中固化是利用基材上的多胺实施的。文中描述一种在近似三官能结构中带封堵异氰酸酯基团的较低分子量预聚物，对此又以该多异氰酸酯用作诸如粗 MDI 或基于 1,6-异氰酸根合己烷的含异氰脲酸酯基团漆用多异氰酸酯的应用加以举例说明。未明确此种产品是否适合作胶料。从其相当大的支化度和高交联密度来看，该产物不适合作胶料，而且其增强性能也不足。

25 US-A 5 300 556 描述一种制备含封堵多异氰酸酯和多羟基化合物的水分散体的方法。亲水多异氰酸酯与封堵剂在多羟基化合物存在下，在水分散体中进行反应。此种情况下，需要使用一种反应性比水和多羟基化合物更大的封堵剂。这意味着改进的机会大大受限并且导致其工业化极其困难，因为异氰酸酯-水反应无法根本排除。类似地，没有指出此种产物是否适合作胶料。

30 令人惊奇的是，现已发现包含特殊自交联聚氨酯、聚氨酯-聚脲或聚脲分散体的玻璃纤维胶料显示，上胶后玻璃纤维加工性显著改善并且相应玻璃纤维增强塑料的机械性能改善。

术语“自交联分散体”是指这样的分散体，它包含聚氨酯、聚氨

酯-聚脲或聚脲，在该同一聚合物上带有封堵的异氰酸酯基团和活性羟基或氨基基团，和/或在该聚合物上带有封堵异氰酸酯基团，另外还存在二胺、多胺和/或羟基胺。封堵异氰酸酯基团和活性羟基或氨基基团在同一单体中的存在，令人惊奇地导致性能的改进，例如在增强性能和耐水解方面，以及加工性能如堆密度方面的改进。

现已发现，此种分散体还为使用者提供某些其他的优点。分开贮存分散体和硬化剂需要的成本得以节省，由于分散体与硬化剂混合不当可能造成的问题或胶料性能不足也得以避免。不会产生混合阶段或施涂时温度升高期间不同分散体与硬化剂之间可能发生的那种相容性问题。

因此，本发明提供一种基于聚氨酯、聚氨酯-聚脲或聚脲的自交联分散体，包含键合在聚合物上的封堵异氰酸酯基团，还包含键合在聚合物上的活性羟基或氨基基团，和/或最高 10 wt% 包含至少 1 种分子量介于 60~1000 的二胺、多胺或羟基胺的活性组分，在最高 50℃ 下可稳定贮存，而在 90~280℃ 起反应并交联。

为简单计，本发明的聚氨酯、聚氨酯-聚脲或聚脲分散体在下文中也称作聚氨酯分散体或分散体，在这种情况下，总是涵盖聚氨酯、聚氨酯-聚脲和聚脲分散体。术语分散体还包括含有一定比例溶解聚合物的分散体。溶解聚合物的比例可能受，例如亲水组分含量的影响。

本发明基于聚氨酯、聚氨酯-聚脲或聚脲的自交联分散体是以下列组分的分散或溶解形式存在的反应产物：

- a) 至少 1 种多元醇组分，
- b) 至少 1 种二-、三-和/或多异氰酸酯组分，
- c) 至少 1 种亲水非离子或(潜在)离子结构组分，包含带有至少 1 个能与异氰酸酯基团起反应的基团以及至少 1 个亲水聚醚链的化合物，和/或带有至少 1 个能成盐并任选地至少以部分中和形式存在的基团以及至少 1 个能与异氰酸酯基团起反应的基团的化合物，
- d) 至少 1 种不同于 a)~c) 的结构组分，其分子量介于 32~500，带有至少 1 个能与异氰酸酯基团起反应的基团，以及
- e) 至少 1 种单官能封堵剂，

其中 c) 的用量应保证获得稳定分散体，其中或者，组分 d) 被用来使

形成的分散体除了包含封堵的异氰酸酯基团之外,还包含活性游离羟基和/或氨基基团,和/或其中所形成的分散体包含一种组分 F),后者包含至少 1 种活性二胺、多胺和/或羟基胺,其中来自 d)和/或 F)的活性羟基或氨基基团的比例不能为零。

5 本发明基于聚氨酯、聚氨酯-聚脲或聚脲的分散体优选是下列组分的反应产物:

a) 30~90 wt%至少 1 种羟基值介于 5~350 的多元醇组分,

b) 10~50 wt%至少 1 种二-、三-和/或多异氰酸酯组分,

10 c) 1~20 wt%至少 1 种亲水非离子或(潜在)离子结构组分,包含带有至少 1 个能与异氰酸酯基团起反应的基团以及至少 1 个能成盐并任选地至少以部分中和形式存在的基团的化合物,或者亲水聚醚链,

d) 1~20 wt%至少 1 种不同于 a)~c)的结构组分,其分子量介于 32~500,带有至少 1 个能与异氰酸酯基团起反应的基团,以及

e) 0.2~7.5 wt%至少 1 种单官能封堵剂,

15 其中 c)的用量应保证获得稳定分散体,其中或者,组分 d)被用来使形成的分散体除了包含封堵的异氰酸酯基团之外,还包含按分散体固体含量计 0~4 wt%活性游离羟基和/或氨基基团,和/或其中所形成的分散体包含按分散体固体含量计 0~10 wt%组分 F),后者包含至少 1 种活性二胺、多胺和/或羟基胺,其中来自 d)和/或 F)的活性羟基或氨基基团的比例不能为零。

20 尤其优选的本发明基于聚氨酯、聚氨酯-聚脲或聚脲的分散体是下列组分的反应产物:

a) 35~75 wt%至少 1 种羟基值介于 5~350 的多元醇组分,

b) 15~40 wt%至少 1 种二异氰酸酯组分,

25 c) 2.5~15 wt%带有至少 1 个能与异氰酸酯基团起反应的基团和亲水聚醚链的亲水非离子化合物,以及另一种带有能成盐并任选地至少以部分中和形式存在的基团的(潜在)阴离子化合物,

d) 1~11 wt%至少 1 种不同于 a)~c)的结构组分,其分子量介于 32~500,带有至少 1 个能与异氰酸酯基团起反应的基团,以及

30 e) 0.2~6 wt%封堵剂,

其中 a)~e)的总和是 100%,其中 c)的用量应保证获得稳定分散体,其中组分 d)被用来使形成的分散体除了包含封堵的异氰酸酯基团之

外, 还包含按分散体固体含量计 0~2.5 wt% 活性游离羟基和/或氨基基团, 和/或其中所形成的分散体包含按分散体固体含量计 0~6 wt% 组分 F), 后者包含至少 1 种活性二胺、多胺和/或羟基胺, 其中来自 d) 和/或 F) 的活性羟基或氨基基团的比例不能为零。

5 本发明还提供一种制备自交联分散体的方法, 其特征在于, 首先由至少 1 种多元醇 a)、至少 1 种异氰酸酯组分 b), 任选地再使用亲水组分 c) 或组分 d), 制备一种异氰酸酯官能预聚物, 然后一部分剩余异氰酸酯基团与至少 1 种封堵剂 e) 起反应, 然后, 在分散之前、期间或以后其他异氰酸酯基团任选地与亲水组分 c) 和/或组分 d) 起
10 反应, 然后, 将预聚物制备之前、期间或以后任选加入的溶剂任选地借助蒸馏移出, 其中该 1 种或多种亲水组分 c) 的用量应保证获得稳定分散体, 并且其中组分 d) 被用来使, 除了封堵的异氰酸酯基团之外, 还有游离活性羟基和/或氨基基团键合到自交联分散体中的聚合物上。

15 本发明还提供另一种制备自交联分散体的方法, 其特征在于, 首先由至少 1 种多元醇 a)、至少 1 种异氰酸酯组分 b), 任选地再使用亲水组分 c) 或组分 d), 制备一种异氰酸酯官能预聚物, 然后一部分剩余异氰酸酯基团与至少 1 种封堵剂 e) 起反应, 然后, 在分散之前、期间或以后其他异氰酸酯基团任选与亲水组分 c) 和/或组分 d) 起反
20 应, 以及其中当不再有游离异氰酸酯基团存在时在分散之前、期间或以后加入活性组分 F), 然后, 将预聚物制备之前、期间或以后任选加入的溶剂借助蒸馏移出, 于是除了封堵的异氰酸酯基团之外任选地还有游离活性羟基和/或氨基基团键合到自交联分散体中的聚合物上, 并且还含有二胺、多胺或羟基胺形式的活性氨基和/或羟基基团。

25 本发明还提供自交联聚氨酯分散体在胶料中或作为胶料的应用, 尤其用于玻璃纤维。

适合制备本发明分散体的多元醇组分 a) 例如是聚酯多元醇(例如, 《Ullmanns 工业化学大全》第 4 版, 卷 19, pp. 62~65)。适合制备所述聚酯多元醇的原料是双官能醇, 例如乙二醇、1,2-和 1,3-
30 丙二醇、丁 1,3-、1,4-、2,3-二醇、己 1,6-二醇、新戊二醇、三甲基己二醇、三甘醇、氯化双酚、三甲基戊二醇、二甘醇、二丙二醇、环己烷 1,4-二醇、1,4-环己烷二甲醇, 以及双官能羧酸及其酸酐,

例如己二酸、邻苯二甲酸(酸酐)、间苯二甲酸(酸酐)、马来酸(酸酐)、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸(酸酐)、六氢邻苯二甲酸(酸酐)、琥珀酸(酸酐)、富马酸、壬二酸、二聚脂肪酸。合适的聚酯原料还有单羧酸，例如苯甲酸、2-乙基己酸、油酸、豆油脂肪酸、硬脂酸、花生油脂肪酸、亚麻子油脂肪酸、壬酸、环己烷单羧酸、异壬酸、山梨酸、conjuene 脂肪酸，更高官能度的羧酸或醇，例如偏苯三酸(酸酐)、丁烷四羧酸、三聚脂肪酸、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、蓖麻油、二季戊四醇以及未列出的其他聚酯原料。

合适的多元醇组分 a) 还有聚碳酸酯二醇，例如可由二苯基或二甲基碳酸酯与低分子量二醇或三醇或 ϵ -己内酯改性的二醇或三醇之间的反应制取。

基于内酯的聚酯二醇也是合适的，它们是内酯的均-或共聚物，优选带有端羟基基团的内酯加成产物，例如 ϵ -己内酯或 γ -丁内酯在双官能启动分子上生成的。适合的启动分子可以是上述二醇或低分子量聚酯或聚醚二醇。对应的羟基羧酸也可用来代替内酯的聚合物。

合适的多元醇组分 a) 还有聚醚多元醇。它们尤其可通过环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃、氧化苯乙烯和/或表氯醇与它们本身，在例如 BF_3 或碱性催化剂存在下进行聚合来制取，或者通过所述化合物的加成反应，任选地也可以混合物形式或顺序地加成到带活性氢原子的启动组分如醇、胺、氨基醇或水上。

以上所列举的多元醇组分 a) 也可以混合物形式使用，任选地也可与其他多元醇 a)，例如聚酯酰胺、聚醚酯、聚丙烯酸酯、以环氧化物为基础的多元醇一起使用。

多元醇 a) 的羟基值是 5 ~ 350，优选 8 ~ 200 mgKOH/g 物质。多元醇 a) 的分子量介于 300 ~ 25000，优选 300 ~ 15000；在优选实施方案中，至少部分地使用分子量大于 9000 g/mole 的多元醇 a)。

尤其优选使用的组分 a) 是分子量介于 300 ~ 3500 的基于碳酸酯二醇、四氢呋喃二醇的耐水解多元醇，和/或基于环氧丙烷或环氧丙烷/环氧乙烷的二-或三官能聚醚，其中，倘若使用三官能聚醚的话，其用量，按聚合物总固体含量计，最高 8 wt%。

在尤其优选的实施方案中，组分 a) 的用量介于 37 ~ 49 wt%。

三官能或——稍次优选地——更高官能度的组分 a) ~ F) 的总比

例介于 0~8, 优选 0~5.5 wt%, 以聚合物总固体含量为基准。

组分 b) 由至少 1 种分子量介于 140~1500, 优选 168~262 的有机二-、三-或多异氰酸酯组成。合适的例子是六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷 (H12MDI)、1,4-丁烷二异氰酸酯、六氢二异氰酸根合甲苯、六氢二异氰酸根合二甲苯、壬烷三异氰酸酯、芳族异氰酸酯, 例如, 2,4-或 2,6-二异氰酸根合甲苯 (TDI)、二甲苯二异氰酸酯和 4,4'-二异氰酸根合二苯甲烷, 原则上都合适但非优选的。本质上已知的基于上述以及其他带有脲二酮 (uretdione)、缩二脲、脲基甲酸酯、异氰脲酸酯、iminoxadiazine dione 或氨基甲酸乙酯结构单元的异氰酸酯的多异氰酸酯也可使用, 但非优选的。

唯一地使用分子量介于 168~222 的脂族或环脂族二官能异氰酸酯, 尤其是异佛尔酮二异氰酸酯和/或六亚甲基二异氰酸酯, 是特别优选的。

组分 c) 由至少 1 种带有至少 1 个能与异氰酸酯基团起反应的基团的 (潜在) 离子化合物, 和/或至少 1 种带有亲水聚醚基团和至少 1 个能与异氰酸酯基团起反应的基团的非离子化合物组成。该离子化合物例如是具有至少 1 个, 优选 1 或 2 个羟基和/或伯或仲氨基基团的羧酸、磺酸和磷酸, 或者它们的盐。合适的酸例如是羟基新戊酸、二羟甲基乙酸、2,2'-二羟甲基丙酸、2,2'-二羟甲基丁酸、氨基苯甲酸、2,2'-二羟甲基戊酸, 丙烯酸与诸如乙二胺或异佛尔酮二胺之类二胺的加成产物。US-A 4 108 814 中提到的那种任选具有醚基团的磺酸酯二醇也适合使用。氨基官能磺酸酯也是合适的。

同样也合适但不那么优选的是带有至少 1 个羟基和/或伯或仲氨基基团以及至少 1 个叔氨基基团的 (潜在) 阳离子化合物, 或其与羧酸、磺酸或磷酸的盐。

游离的酸或氨基基团, 尤其是羧基和磺酸基团, 是上面提到的“潜在离子或阴离子”基团, 而通过用碱或酸中和获得的似盐的基团, 特别是羧酸根基团和磺酸根基团则是上述“离子或阴离子”基团。

在尤其优选的实施方案中, 阴离子化合物 c) 由含磺酸酯基团的化合物或者等当量丙烯酸与异佛尔酮二胺的加成产物组成。

有利相容性、此种聚合物的较小结晶倾向以及施涂性能的改善,

是由于所述羧化物亲水剂的环脂族基团而取得的。该磺酸酯基团还可改善与其他粘结剂组分的相容性并对耐水解具有正面影响，所有这一切将改善胶料的稳定性。

非离子亲水化合物 c) 作为一种必要组分被包含在内，并具有，
 5 每分子 1 或 2 个能与异氰酸酯基团起反应的基团，尤其是羟基和/或伯或仲氨基基团，以及至少 1 个亲水聚醚链。所述化合物的聚醚链的 30%~100% 由结合的环氧乙烷单元组成，在优选实施方案中，存在 40~95% 结合环氧乙烷单元加上 5~60% 结合环氧丙烷单元。合适的此种类型组分 c) 的分子量介于 300~6000，例如是单官能聚乙二醇/丙
 10 二醇单烷基醚，例如 Breox[®] 350、550、750，由 BP 化学公司供应；Polyether LB[®] 25、LB[®] 30、LB[®] 34、LB[®] 40，由拜耳公司供应；聚乙二醇-丙二醇，例如 Carbowax[®] 300、400、1000、2000、6000，由联合碳化物公司供应；二-或单官能聚醚胺，例如 Jeffamine[®] ED600、ED900、ED4000、M715、M1000、M2070，由 Texaco 公司供应。

15 优选使用含有 10~57% 结合环氧丙烷和 90~43% 结合环氧乙烷、分子量介于 1000~2500 的非离子单官能化合物 c)。

使用一种混合亲水剂，尤其优选由下列数量组分组成：2~8 wt% 数量的非离子亲水组分 c)，其中环氧乙烷含量不大于 4.5 wt%，以及
 20 数量为 0.5~7 wt% 的由异佛尔酮二胺与丙烯酸的反应产物衍生的带磺酸酯基团或羧酸酯基团的阴离子组分 c)。这将使得胶料具有优异稳定性、非常好的附着性能以及优良增强性能。

组分 d) 是至少 1 种，优选至少 2 种单-、二或多官能不同于 a)、b) 和 c) 的化合物，其分子量介于 32~500，带有伯或仲氨基和/或羟基基团。合适的例子包括乙二胺、二亚乙基三胺、异佛尔酮二胺、六
 25 亚甲基二胺、4,4-二氨基二环己基甲烷、羟乙基乙二胺、乙醇胺、二乙醇胺、异丙醇胺、二异丙醇胺、N-甲基乙醇胺、氨甲基丙醇、胼(水合物)、丙二胺、二甲基乙二胺、乙二醇，1,2-、1,3-丙二醇、丁 1,4-二醇、新戊二醇、己 1,6-二醇、三甲基戊二醇、三羟甲基丙烷、甘油、丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酸羟乙基酯、丙烯酸羟丙基酯、甲基
 30 丙烯酸羟丙基酯、3-氨丙基三乙氧基硅烷、3-氨丙基-三甲氧基硅烷、3-氨丙基三丁氧基硅烷、氨乙基氨丙基-三甲氧基硅烷，马来酸二甲酯、马来酸二乙酯和/或马来酸二丁酯与上述氨烷氧基硅烷的反应产

物，(甲基)丙烯酸与支链烷烃羧酸的缩水甘油酯的反应产物(Cardura E10, 壳牌公司)，2 mol 碳酸亚丙酯与 1 mol 胍的反应产物，己二酸二酰胍和/或上述的混合物，任选地与另外的组分 d) 的混合物。组分 d) 的用量优选介于 2~8.5 wt%。

- 5 借助适当选择组分 d)，可通过链增长、链支化和/或链终止影响其分子量结构，和/或也可引入官能团。倘若预聚物制备用到组分 e)，则优选使用所述类型的羟基官能组分 d)。如果组分 d) 以有机溶液或水分散体形式用于预聚物的链增长反应，则优选使用二-和/或三官能胺组分 d)。

- 10 在尤其优选的实施方案中，所用增链剂是 0.1~1.2 wt% 胍或当量数量的水合胍。

链终止反应优选使用单氨基官能烷氧基硅烷，例如 3-氨丙基三乙氧基硅烷或 3-氨丙基三甲氧基硅烷来实现，其用量优选介于 0.5~3 wt%。

- 15 可供实现交联的游离羟基和/或氨基基团的含量可通过适当选择组分 d) 来加以调节。

- 为此，例如可使用氨基醇，尤其优选二乙醇胺、二异丙醇胺、乙醇胺和/或羟乙基乙二胺和诸如异佛尔酮二胺之类的二胺。优选选择组分 d) 的数量(过量)，使得只有氨基基团完全或部分地与异氰酸酯基团发生反应，而在反应结束以后，仍有多余氨基基团，或者优选地，
20 多余羟基基团留下。

- 合适的单官能封堵剂 e) 例如是丁酮肟、环己酮肟、丙酮肟、丙二酸酯、三唑、ε-己内酰胺、苯酚、二甲基吡唑，单官能胺例如二丁胺、二异丙胺，单官能醇如丁醇、环己醇、异丙醇、叔丁醇。不同封
25 堵剂的混合物也可使用，尤其是在不同温度脱封堵的，而且按优选的实施方案，容许分步骤反应的封堵剂混合物，

优选的封堵剂是丁酮肟、ε-己内酰胺、二甲基吡唑和各种醇或者所述封堵剂的混合物。

- 该分散体可另外包含最高 10，优选最高 6 wt% 活性组分 F)。所述
30 组分可在本发明产物制备期间的任何时刻加入，但只有当不再有游离 NCO 基团存在时。合适的组分 F) 例如可以是至少双官能胺、多胺或氨基醇。优选使用线型脂族，或者尤其优选环脂族二胺。可能的组

分 F) 是六亚甲基二胺、异佛尔酮二胺、二甲基乙二胺、1,4-环己烷二胺、三甲基己烷二胺、二甲基己烷二胺、Jeffamine® (Texaco 公司), 例如 3,3'-[1,4-丁二基-双(氧基)]双-1-丙胺、4,4'-亚甲基-双-(2,6-二乙基环己烷胺)、4,4'-亚甲基-双-(2-甲基-环己烷胺)、4,4'-亚甲基-双-环己烷胺、TCD-二胺。组分 F) 的分子量介于 60~1000, 优选 89~500。

在优选的实施方案中, 本发明分散体除了包含封堵异氰酸酯基团之外, 还包含 1~6 wt% 氨基官能组分 F), 作为承载活性基团的组分。

在另一种优选实施方案中, 本发明分散体除了包含封堵的异氰酸酯基团之外, 还包含唯一地结合在聚合物中作为活性基团的羟基基团。

在另一种优选实施方案中, 本发明分散体除了包含封堵的异氰酸酯基团之外, 还既包含氨基官能组分 F) 又包含结合在聚合物中的羟基基团, 分别作为活性基团或承载活性基团的组分。

在另一种优选实施方案中, 本发明分散体包含各种封堵的异氰酸酯基团, 该异氰酸酯基团在不同温度脱封堵, 从而对玻璃纤维与胶料之间良好结合做出贡献, 并且在第 2 阶段中对胶料与塑料之间的良好结合做出贡献。

一种可能的此类组合是使用 20~80 wt% 丁酮肟或二甲基吡唑, 配合以 80~20 wt% ϵ -己内酰胺或单官能醇, 所述百分数细节以封堵剂 e) 的总量为基准。

封堵的 NCO 基团: 来自本发明分散体中组分 d) 和/或组分 F) 的游离活性羟基和/或氨基基团之间的比例, 介于 1.00:0.25~1.00:1.35, 优选 1.00:0.35~1.00:0.85, 更优选 1.00:0.42~1.00:0.58。

本发明自交联分散体表现出满足实际要求——从室温至最高达 50℃ 的稳定性。施涂后, 交联反应在 80~280℃, 优选 110~220℃ 的温度发生。交联反应所要求的时间可介于 20 s~45 min, 优选 1~20 min。

组分 a) 与 b) 的反应, 任选地再使用 c) 和/或羟基官能组分 d), 可在一或更多个阶段发生。该反应可在本体中或者在有机溶剂中进行, 在采用溶剂的情况下, 优选在丙酮中进行。羟基官能组分 a) 以

及任选的 c) 和/或 d) 对 NCO-官能组分 b) 的当量比应选择为, 达到 20~200, 优选 30~150%NCO 过量。任选地, 先在如此获得的 NCO 官能预聚物中加入溶剂, 然后令一部分剩余的 NCO 基团与组分 e) 起反应。所述反应优选在 30~110, 更优选 30~80℃ 的温度进行。其他 NCO 基团或者在分散之前, 此种情况下在丙酮溶液中, 或者在分散期间或以后, 与氨基官能组分 c) 和/或氨基-或羟基氨基官能组分 e) 起反应, 使得按聚合物固体含量计存在最高 4.0 wt% 过量氨基-和/或羟基基团。

然后, 任选地蒸馏移出该溶剂。亲水组分 c) 的用量应保证获得稳定分散体, 也总是使用非离子-亲水组分 c)。如果亲水组分结合到预聚物中, 则优选使用羟基官能离子和/或非离子亲水剂。氨基官能亲水剂优选在溶剂存在下, 并且在预聚物制备以后使用, 例如在分散之前、期间或以后的链增长步骤中。

在该方法的一种方案中, 首先在 1 个或多个阶段中进行组分 a) 与 b) 的反应, 任选地再使用 c) 和/或羟基官能组分 d)。该反应可在本体中或者在有机溶剂中进行, 在后一种情况下, 优选在丙酮中。羟基官能组分 a) 以及任选地 c) 和/或 d):NCO-官能组分 b) 之间的当量比, 应选择为使获得的 NCO 过量介于 20~200, 优选 30~150%。任选地, 先在如此获得的 NCO-官能预聚物中加入溶剂, 然后令一部分剩余的 NCO 基团与组分 e) 起反应。所述反应优选在 30~110, 更优选 30~80℃ 的温度进行。其他 NCO 基团或则在分散之前, 此种情况下在丙酮溶液中, 或者在分散期间或以后, 与氨基官能组分 c) 和/或氨基-或羟基氨基官能组分 e) 起反应, 使得按聚合物固体含量计任选地存在最高 4.0 wt% 过量氨基-和/或羟基基团。活性组分 F) 的加入量, 按分散体固体含量计, 最高 10, 优选最高 6 wt%; 加入时机可在制备期间任何时刻, 然而只有当不再有游离 NCO 基团存在时。

然后, 任选地蒸馏移出溶剂。亲水组分 c) 的用量应保证获得稳定分散体, 也总是使用非离子-亲水组分 c)。如果亲水组分结合到预聚物中, 则优选使用羟基官能离子和/或非离子亲水剂。

氨基官能亲水剂的使用优选在溶剂存在下和预聚物制备以后进行, 例如在分散之前、期间或以后的链增长步骤中。

各组分的反应可在加入催化剂的情况下进行, 例如加入二月桂酸

二丁基锡、锡-2-辛酸盐、二丁基锡氧化物或二氮杂二环壬烷。

可用胺将酸基团转化为盐基团，例如用三乙胺、N-甲基吗啉、二异丙基胺，羟基胺如二乙醇胺、三乙醇胺、二异丙醇胺、氨甲基丙醇、钾-或钠的氢氧化物，氨和二-或多胺如六亚甲基二胺、异佛尔酮二胺、二甲基乙二胺、1,4-环己烷二胺、三甲基己烷二胺、二甲基己烷二胺、Jeffamine® (Texaco公司)，例如3,3'-[1,4-丁二基-双(氧基)]双-1-丙胺、4,4'-亚甲基-双-(2,6-二乙基环己烷胺)、4,4'-亚甲基-双-(2-甲基-环己烷胺)、4,4'-亚甲基-双-环己烷胺。上面所描述的带有游离伯和/或仲氨基基团的组分F)还可当作结合的酸基团的中和剂。在混合亲水剂的情况下优选这样做。

中和程度一般介于40~120%。

在用水或在水中分散以后进行搅拌，直至所有NCO基团通过NCO-水反应和/或链增长反应与组分b)和/或组分d)全部起反应。所有NCO基团在加水或在水中分散之前与上述羟基或NH-官能组分完全起反应也是可能的。

任选用于制备分散体的溶剂可通过蒸馏部分地，或优选完全从分散体中分离出来。尤其优选的是，该分散体包含少于2 wt%挥发性溶剂和中和剂。优选的溶剂是丙酮和N-甲基吡咯烷酮。

辅助物质和添加剂，例如抗沉淀剂、消泡剂、增稠剂、乳化剂、催化剂、流动控制剂、增粘剂、生物杀伤剂、抗静电剂、光稳定剂、润滑剂、热稳定剂等，还有不带亲水基团等特殊低聚或聚合化合物，均可在分散之前、期间或以后加入到聚合物中。

本发明分散体的平均颗粒直径(例如按激光关联光谱术测定)介于20~900，优选50~400 nm。

分散体的固体含量至少是30，优选至少是35%；粘度介于10~150 s流动时间(DIN-4烧杯，23℃)。pH值优选介于5.0~11.0。

本发明自交联分散体尤其适合用于或用作胶料，优选玻璃纤维胶料。该分散体可用作单独的粘结剂，或者与其他聚合物如聚氨酯分散体、聚丙烯酸酯分散体、聚酯分散体、聚醚分散体、聚环氧化物分散体、聚乙烯基酯或聚乙烯基醚分散体、聚苯乙烯或聚丙烯腈分散体、嵌段多异氰酸酯、嵌段多异氰酸酯分散体、氨基交联树脂如密胺树脂一起使用。

因此，本发明自交联分散体或由其制备的胶料可包含传统助剂和添加剂，例如消泡剂、增稠剂、流动控制剂、分散助剂、催化剂、防结皮剂、抗沉降剂、乳化剂、生物杀伤剂、增粘剂，如以熟知的低或高分子量硅烷为基础的，润滑剂、润湿剂、抗静电剂。

- 5 该胶料可通过任何方法施涂，例如采用诸如喷涂或辊涂器之类合适的设备。它们可施涂到从纺丝喷嘴高速拉出、刚刚固化以后，即卷绕之前的玻璃丝束上。也可在纺丝加工以后，在浸渍浴中给纤维上胶。上胶后的玻璃纤维可进一步接受湿或干加工，例如成为切断玻璃纤维。最终产品或中间产品的干燥可在 100~200℃ 的温度进行。术语干燥不仅指移出其他挥发性组分，而且也包括，例如胶料组分的固
- 10 化。胶料的比例，按上胶后玻璃纤维计介于 0.1~4%，优选 0.2~2 wt%。

使用的基质聚合物可以是热塑性和热固性聚合物。

- 15 本发明获得的分散体也适合所有采用含溶剂、无溶剂或其他类型具有各种各样性能的含水涂布体系的应用领域，例如用于涂布矿物基材、给木材和木质材料涂清漆和密封、金属表面涂漆和涂布、塑料涂漆和涂布以及纺织品和皮革涂布。本发明分散体可用作头道底漆、中间涂层、底漆、二道底漆、色漆、一道漆、清漆或色漆形式的罩面漆或装饰层。

20 实施例

实例 1

- 1170 g 分子量 1000 g/mol 的二官能聚丙二醇、135 g 聚醚 LB25 (拜耳公司，单官能聚醚，基于环氧乙烷/环氧丙烷，分子量 2245 g/mol) 以及 122.4 g 乙氧基化三羟甲基丙烷 (分子量 306)，经称重加入到 6 L
- 25 带搅拌、冷却和加热装置的反应容器中，并在 60℃ 进行均化，然后与 759 g 异佛尔酮二异氰酸酯反应，直至获得理论 NCO 值。然后，向 NCO-官能聚氨酯预聚物中加入 94.8 g ϵ -己内酰胺，并在 80℃ 搅拌直至获得理论 NCO 含量，该混合物用 1500 g 丙酮稀释并与 23.5 g 胍与 125.3 g 1 mol 丙烯酸与 1 mol 异佛尔酮二胺反应产物的 25% 水溶液
- 30 进行反应，直至用红外光谱术不再能探测到 NCO 基团。加入 24 g Irganox 245 (汽巴嘉基公司)、44 g 4,4'-亚甲基-双-环己胺与 6 g 三乙胺以后，用 3000 g 水进行分散。蒸出丙酮以后，获得一种自交联

分散体，其固体含量等于 43%，含有封堵的 NCO 基团和活性二胺。

实例 2

1000 g 分子量 1000 g/mol 的二官能聚丙二醇、152 g 聚醚 LB25(拜耳公司，单官能聚醚，基于环氧乙烷/环氧丙烷，分子量 2245 g/mol)、69.4 g 分子量 432 g/mol 的磺酸钠二醇以及 107 g 三羟甲基丙烷，经称重加入到 6 L 带搅拌、冷却和加热装置的反应容器中，在 70℃ 熔融，然后与 577 g 异佛尔酮二异氰酸酯和 269 g 六亚甲基二异氰酸酯反应，直至获得理论 NCO 值。然后，NCO-官能聚氨酯预聚物以 600 g 丙酮稀释，并与 73 g 二甲基吡唑、51 g 胍和 47 g N-甲基乙醇胺的 40% 丙酮溶液进行反应。加入溶液 30 min 后，通过加入水获得自交联分散体，该分散体在蒸出丙酮以后的固体含量为 40%，并包含封堵的 NCO 基团以及键合在聚合物上的羟基基团。

实例 3

1775 g 分子量 2000 g/mol 的二官能聚碳酸酯二醇(Desmophen 2020, 拜耳公司)、101 g 聚醚 LB25(拜耳公司，单官能聚醚，基于环氧乙烷/环氧丙烷，分子量 2245 g/mol)，经称重加入到 10 L 带搅拌、冷却和加热装置的反应容器中，并在 70℃ 熔融，然后与 254 g 异佛尔酮二异氰酸酯和 192 g 六亚甲基二异氰酸酯反应，直至获得理论 NCO 值。然后，NCO-官能聚氨酯预聚物以 3200 g 丙酮稀释，并与 35 g 丁酮肟进行反应，直至获得理论 NCO 值。随后，在 2 min 内加入 83 g 异佛尔酮二胺、4 g 胍和 26 g 钠盐形式氨乙基氨基乙烷磺酸、23.5 g 羟乙基乙二胺和 260 g 水。加入溶液 15 min 后，通过加入 3300 g 水获得自交联分散体，该分散体在蒸出丙酮以后的固体含量为 40%，并包含封堵的 NCO 基团以及键合在聚合物上的羟基基团。

实例 4

1600 g 分子量 2000 g/mol 的二官能四氢呋喃聚醚、800 g 分子量 1000 的四氢呋喃聚醚、224 g 聚醚 LB25(拜耳公司，单官能聚醚，基于环氧乙烷/环氧丙烷，分子量 2245 g/mol)、270 g 丁二醇和 302 g 分子量 432 g/mol 的磺酸钠二醇，经称重加入到 6 L 带搅拌、冷却和加热装置的反应容器中，并在 70℃ 进行均化，然后加入 1332 g 异佛尔酮二异氰酸酯和 655 g 六亚甲基二异氰酸酯，混合物

在 100℃ 进行反应，直至获得理论 NCO 值。然后，NCO-官能聚氨酯预聚物在 75℃ 与 78 g 丁酮肟(溶解在 55 g N-甲基吡咯烷酮中)进行反应，直至获得理论 NCO 值。随后，混合物在 10 min 内分散在 8000 g 加入到 45℃ 的水中，然后，在 5 min 内加入 168 g 乙二胺、22 g 胍、
5 24 g 乙醇胺和 200 g 水的混合物。在 45℃ 搅拌 3 h 后，不再探测到游离 NCO 基团，于是再加入 51 g 异佛尔酮二胺。获得固体含量 40% 的自交联分散体，它包含封堵的 NCO 基团以及键合在聚合物上的羟基基团，以及活性二胺。

采用本发明分散体 1~4)、传统助剂，即，润滑剂和 3-氨基三乙氧基硅烷作为增粘剂(10%，按分散体用量计)，按传统和已知方式
10 制备玻璃纤维，上胶、切断并干燥。该玻璃纤维放在聚酰胺 6.6 中进行混炼以达到增强。

以本发明分散体为基础的胶料的加工性能非常好。根本未出现任何就使用期间出现斑点或沉淀而言的问题，并且贮存稳定性极佳。涂
15 布并粉碎的玻璃纤维的堆积体积被认为比较低，因此很好。胶料含量为 1.2~1.6%。

由此而制备的试验样品的机械数值很高。抗张强度(DIN 53455)介于 190~201 MPa；挠曲强度(DIN 53457)，280~305 MPa；耐冲击值(DIN ISO 180)介于 61.5~65 KJ/m²。

20 试验样品在 110℃ 水/乙二醇/丙二醇混合物中接受水解试验。每隔 2 周测定一次挠曲强度。2 周后，挠曲强度仍然平均为约 145 MPa；4 周后仍然平均为约 135 MPa；6 周后仍然为约 125 MPa。这样的数值被认为属于优良。