



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106916273 A

(43)申请公布日 2017. 07. 04

(21)申请号 201511035705.8

(22)申请日 2015.12.28

(71)申请人 科思创聚合物(中国)有限公司

地址 201507 上海市漕泾上海化学工业区
目华路82号

(72)发明人 金晨 魏松丽 安锦年 高阿南
朱英丹

(51)Int.Cl.

C08G 18/66(2006.01)

C08G 18/42(2006.01)

C08G 18/32(2006.01)

C08G 18/38(2006.01)

C08G 18/12(2006.01)

C08L 75/06(2006.01)

C09J 175/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书15页

(54)发明名称

聚氨酯脲水性分散体

(57)摘要

本发明涉及一种基于聚氨酯脲的水性分散体,包含其的组合物及其在涂覆剂、密封剂和粘合剂中的用途。该聚氨酯脲水性分散体包含分散在其中的具有磺酸根和/或羧酸根基团和侧生羧基的聚氨酯脲,磺酸根和/或羧酸根基团的量为1.5-15mmol/100g,侧生羧基由氨基官能度大于1的氨基酸引入,侧生羧基的量为1.5-9.5mmol/100g,以聚氨酯脲固体组分计。与现有技术相比,本发明所提供的基于聚氨酯脲的水性分散体与羧基反应性交联剂组合物具有好的交联性和优异的耐热性能,遇热不易开胶。

1. 聚氨酯脲水性分散体, 包含分散在其中的具有磺酸根和/或羧酸根基团和侧生羧基的聚氨酯脲, 所述磺酸根和/或羧酸根基团的量为1.5-15mmol/100g, 所述侧生羧基由氨基官能度大于1的氨基羧酸引入, 所述侧生羧基的量为1.5-9.5mmol/100g, 以聚氨酯脲固体组分计。

2. 根据权利要求1的聚氨酯脲水性分散体, 其特征在于, 所述聚氨酯脲通过包含以下组分制备:

- A) 至少一种具有400-5000道尔顿数均分子量的羟基官能度不小于1.9的多元醇组分,
- B) 可选的至少一种具有62-399道尔顿数均分子量的多元醇组分,
- C) 至少一种二异氰酸酯或多异氰酸酯组分,
- D) 至少一种氨基官能度大于1的氨基羧酸, 和
- E) 至少一种包含磺酸根和/或羧酸根基团的氨基化合物。

3. 根据权利要求1或2的聚氨酯脲水性分散体, 其特征在于, 所述氨基羧酸的氨基官能度为2。

4. 根据权利要求3的聚氨酯脲水性分散体, 其特征在于, 所述氨基羧酸选自赖氨酸。

5. 根据权利要求1或2的聚氨酯脲水性分散体, 其特征在于, 所述磺酸根和/或羧酸根基团的量为3.2-10mmol/100g, 以聚氨酯脲固体组分计。

6. 根据权利要求5的聚氨酯脲水性分散体, 其特征在于, 所述磺酸根和/或羧酸根基团的量为3.2-4.8mmol/100g, 以聚氨酯脲固体组分计。

7. 根据权利要求5的聚氨酯脲水性分散体, 其特征在于, 所述磺酸根和/或羧酸根基团的量为5.2-7.8mmol/100g, 以聚氨酯脲固体组分计。

8. 根据权利要求1或2的聚氨酯脲水性分散体, 其特征在于, 所述侧生羧基的量为1.5-5mmol/100g, 以聚氨酯脲固体组分计。

9. 根据权利要求1或2的聚氨酯脲水性分散体, 其特征在于, 所述水性分散体的PH值为6-9。

10. 一种包含根据权利要求1-9中任一项的聚氨酯脲水性分散体的组合物。

11. 根据权利要求10的组合物, 其特征在于, 所述组合物为涂料、粘合剂或密封剂。

12. 根据权利要求10或11的组合物, 其特征在于, 所述组合物还包括含羧基反应性基团的交联剂。

13. 根据权利要求12的组合物, 其特征在于, 所述交联剂选自碳二亚胺类化合物。

14. 根据权利要求13的组合物, 其特征在于, 所述碳二亚胺类化合物的碳化二亚胺基团与聚氨酯脲水性分散体的侧生羧基的摩尔比值为0.01-10。

15. 根据权利要求14的组合物, 其特征在于, 所述碳二亚胺类化合物的碳化二亚胺基团与聚氨酯脲水性分散体的侧生羧基的摩尔比值为1-5。

16. 一种制品, 包含基材以及施用于其上的根据权利要求10-15中任一项的组合物。

17. 根据权利要求16的制品, 其特征在于, 所述基材选自橡胶、塑料、纸张、卡纸、木材、纺织品、金属、合金、织物、纤维、人造革、皮革或无机材料。

聚氨酯脲水性分散体

技术领域

[0001] 本发明涉及基于聚氨酯脲的水性分散体,包含其的组合物及其在涂覆剂、密封剂和粘合剂中的用途。

背景技术

[0002] 用于涂覆剂、密封剂和粘合剂应用的可交联聚氨酯脲水性分散体是已知的。当此类分散体例如用于粘合剂(用于粘结基材)时,常常根据热激活方法加工。将分散体施涂于基材上,待水完全蒸发后通过加热(例如,用红外线加热器)将粘合剂层激活,使之转化成粘性状态。粘结剂的耐热性好坏会影响其在储存、运输以及高温情况下的粘结效果好坏,如粘结剂的耐热性差,那么材料粘结处容易开胶。

[0003] 为了改进粘合剂性能,可以将羟基官能的聚氨酯脲分散体与异氰酸酯官能的交联剂结合,以实现粘合性能,例如在US4870129A中有所描述。这种方法的缺点在于该羟基官能的聚氨酯脲分散体是双组分体系,体系中的异氰酸酯与水反应会缩短粘合剂的可操作时间,一般只有几个小时。

[0004] 还可以将羧酸根官能的聚氨酯脲分散体与异氰酸酯官能的交联剂结合,以实现粘合性能,例如US2007/0254974采用N-(2-氨基乙基)- β -丙氨酸单钠盐引入羧酸根到聚氨酯脲中。通过这种方法制备得到的聚氨酯脲颗粒尺寸大,聚氨酯脲与碳二亚胺类交联剂的可交联性差,因此粘合性能差。

[0005] DE19954500A、DE4410557A或EP792908A采用二羟甲基丙酸将羧酸根引入到聚氨酯脲中。然而,二羟甲基丙酸以固体形式存在,不利于聚氨酯脲的制备,由此获得的粘结剂耐热性差,加热后易脱胶,不足以满足用于或用作粘合剂的要求。

[0006] US2011/0244228公开了含端羧基的聚氨酯或聚氨酯脲分散体,所述分散体端羧基的量会限制分散体的分子量,降低分散体用作粘合剂的性能表现,需要更多的碳二亚胺官能的交联剂帮助达到性能要求,从而导致成本的上升。

[0007] EP0003521B1公开了一种聚异氰酸酯加聚产物的水分散体,所述加聚产物携带0.01-200mmol/100g的磺酸根基团和0.01-200mmol/100g的羧基基团,以聚异氰酸酯加聚产物的固体组分计,所述聚异氰酸酯加聚产物的水分散体包含高含量的羧基和磺酸根基团。

[0008] CN98807680.2公开了一种隐性交联的聚氨酯水性分散体,包含一种聚氨酯,具有能让其在水中分散的亲水基团和碳化二亚胺基团,但是基本上不带羧基基团;或一种物理混合物,包括一种带有亲水基团的聚氨酯、一种碳化二亚胺和一种聚合物分散相,聚氨酯基本上不带碳化二亚胺基团或羧基基团,碳化二亚胺基本上不带有能让其在水中分散的亲水基团,聚合物分散相带有羧基基团且基本上不带有碳化二亚胺基团。所述聚氨酯水性分散体包含高含量的羧基和磺酸根基团。

发明内容

[0009] 术语聚氨酯脲水性分散体也用作聚氨酯水性分散体和/或聚氨酯聚脲水性分散体

和/或聚脲水性分散体的同义词。

[0010] 术语磺酸根在文中用 $-\text{SO}_3^-$ 表示。

[0011] 术语羧酸根在文中用 $-\text{COO}^-$ 表示。

[0012] 术语磺酸根和/或羧酸根基团的量是每100g聚氨酯脲固体组分中含有的磺酸根和/或羧酸根基团的mmol数。磺酸根和/或羧酸根基团的mmol数是包含磺酸根和/或羧酸根基团的化合物组分mmol数*每摩尔化合物组分所包含的磺酸根和/或羧酸根基团个数。

[0013] 术语侧生羧基的量是每100g聚氨酯脲固体组分中含有的侧生羧基的mmol数。侧生羧基的mmol数是氨基官能度大于1的含羧基的化合物mmol数*每摩尔含羧基的化合物包含的侧生羧基个数。

[0014] 术语末端羧基的量是每100g聚氨酯脲固体组分中含有的末端羧基的mmol数。

[0015] 术语氨基羧酸是含有羧基基团且能与异氰酸酯反应的氨基的化合物,分子量小于5000。

[0016] 本发明的聚氨酯脲水性分散体与羧基反应性交联剂组合物具有非常好的交联性能,和例如与碳二亚胺类化合物的组合物具有优异的耐热性能,遇热不易开胶,可用于制备粘合剂。

[0017] 本发明提供聚氨酯脲水性分散体,包含分散在其中的具有磺酸根和/或羧酸根基团和侧生羧基的聚氨酯脲,所述磺酸根和/或羧酸根基团的量为1.5-15mmol/100g,所述侧生羧基由氨基官能度大于1的氨基羧酸引入,所述侧生羧基的量为1.5-9.5mmol/100g,以聚氨酯脲固体组分计。

[0018] 所述聚氨酯脲水性分散体中的聚氨酯脲通过包含以下组分制备:

[0019] A)至少一种具有400-5000道尔顿数均分子量的羟基官能度不小于1.9的多元醇组分,

[0020] B)可选的至少一种具有62-399道尔顿数均分子量的多元醇组分,

[0021] C)至少一种二异氰酸酯或多异氰酸酯组分,

[0022] D)至少一种氨基官能度大于1的氨基羧酸,和

[0023] E)至少一种包含磺酸根和/或羧酸根基团的氨基化合物。

[0024] 所述氨基羧酸的氨基官能度为2-4,优选为2-3,更优选为2。

[0025] 所述氨基羧酸选自L-赖氨酸,L-色氨酸,L-精氨酸,L-丝氨酸,D-赖氨酸,D-丝氨酸,D-色氨酸,D-精氨酸,L-组氨酸,D-组氨酸,DL-色氨酸,DL-丝氨酸,DL-赖氨酸,D-胱氨酸或L-赖氨酸L-谷氨酸盐或类似氨基羧酸中的一种或多种。

[0026] 所述氨基羧酸优选赖氨酸,更优选L-赖氨酸。

[0027] 所述磺酸根和/或羧酸根基团的量为3.2-10mmol/100g,优选3.2-4.8mmol/100g,以聚氨酯脲固体组分计。

[0028] 所述磺酸根和/或羧酸根基团的量可以是5.2-7.8mmol/100g,以聚氨酯脲固体组分计。

[0029] 所述侧生羧基的量为1.5-7mmol/100g,优选1.5-5mmol/100g,以聚氨酯脲固体组分计。

[0030] 所述聚氨酯脲水性分散体的PH值为6-9。

[0031] 所述聚氨酯脲水性分散体是单组分散体或双组分散体。

[0032] 所述聚氨酯脲水性分散体是单组分散体。

[0033] 所述聚氨酯脲水性分散体的固含量是10-70%，优选35-60%，更优选45-55%。

[0034] 所述聚氨酯脲水性分散体中的聚氨酯脲的制备过程中的组分A)通常以50-96重量份，优选75-95重量份的量使用；组分B)通常以0-10重量份，优选0-5重量份的量使用；组分C)通常以3-40重量份，优选5-20重量份的量使用，组分A)、B)和C)均相对于聚氨酯脲固体组分。

[0035] 组分A)到C)和上述其典型和优选的量还包括单独提到的数量范围的所有组合。

[0036] 所述组分A)优选具有1.9-4个羟基的多元醇，更优选具有1.9-3个羟基的多元醇。

[0037] 所述组分A)更优选聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚内酯多元醇、聚酰胺多元醇或其组合。

[0038] 所述组分A)进一步优选聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇或其组合。

[0039] 所述组分A)最优选聚酯多元醇。

[0040] 所述聚酯多元醇是线性聚酯二醇或轻度支化的聚酯多元醇，通过包含以下组分制备：脂肪族、脂环族或芳族二-或多羧酸类，例如琥珀酸，甲基琥珀酸，戊二酸，己二酸，庚二酸，辛二酸，壬二酸，癸二酸，壬二羧酸，癸烷二羧酸，对苯二甲酸，间苯二甲酸，邻苯二甲酸，四氢邻苯二甲酸，六氢邻苯二甲酸，环己烷二羧酸，马来酸，富马酸，丙二酸或偏苯三酸；酸酐，例如邻苯二甲酸酐，偏苯三酸酐或琥珀酸酐或它们的混合物；低分子量多元醇，例如乙二醇，二-、三-、四-乙二醇，1,2-丙二醇，二-、三-、四-丙二醇，1,3-丙二醇，1,4-丁二醇，1,3-丁二醇，2,3-丁二醇，1,5-戊二醇，1,6-己二醇，2,2-二甲基-1,3-丙二醇，1,4-二羟基环己烷，1,4-二羟基甲基环己烷，1,8-辛二醇，1,10-癸二醇，1,12-十二烷二醇或它们的混合物；以及任选地使用更高官能的多元醇，例如三羟甲基丙烷、甘油或季戊四醇、脂环族和/或芳族二-和多-羟基化合物。

[0041] 所述聚酯多元醇也可以是内酯类的均聚物或混合聚合物，优选通过将内酯或内酯混合物如丁内酯、 ϵ -己内酯和/或甲基- ϵ -己内酯加成到合适的二-和/或更高官能的起始剂分子(例如以上提及作为聚酯多元醇的扩链组分的低分子量多元醇)上而获得。所述 ϵ -己内酯优选 ϵ -己内酯的聚合物。

[0042] 所述聚酯多元醇还可以是线性聚酯二醇，由己二酸、1,4-丁二醇、1,6-己二醇或2,2-二甲基-1,3-丙二醇中的一种或多种作为扩链组分制备得到。

[0043] 所述聚碳酸酯多元醇是含有羟基的聚碳酸酯多元醇，例如能够通过二醇与碳酸二芳基酯和/或碳酸二烷基酯与光气反应制备。所述二醇选自1,4-丁二醇和/或1,6-己二醇；所述碳酸二芳基酯选自碳酸二苯基酯；所述碳酸二烷基酯选自碳酸二甲基酯。

[0044] 所述聚碳酸酯多元醇优选是通过1,6-己二醇与碳酸二甲基酯反应所制备的聚碳酸酯多元醇。

[0045] 所述聚醚多元醇选自氧化苯乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃、环氧丁烷、表氯醇的加聚产物以及它们的混合加成和接枝产物，多元醇或它们的混合物的缩合产物，或多元醇、胺和氨基醇的烷氧基化产物中的一种或多种。

[0046] 所述聚醚多元醇优选自环氧丙烷和环氧乙烷的均聚物、混合聚合物或接枝聚合物中的一种或多种。这些聚合物可通过所述环氧化物加成到低分子量二醇或三醇(以上提及为聚酯多元醇制备中的低分子量多元醇)上或加成到更高官能的低分子量多元醇(例如季

戊四醇或糖)上、或加成到水上来获得。

[0047] 所述组分B)选自正丁醇、异丁醇、2-丁氧基乙醚、3-羟甲基丙烷、丙三醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚内酯多元醇或聚酰胺多元醇中的一种或多种。组分B)也可以是在组分A)下提及的用于聚酯多元醇制备中的多羟基、尤其二羟基的醇,以及低分子量聚酯二醇,例如己二酸双-(羟乙基)酯,或从芳族二醇起始的、环氧乙烷或环氧丙烷的短链均加成产物或混合加成产物。所述芳族二醇选自1,4-,1,3-,1,2-二羟基苯或2,2-双-(4-羟苯基)-丙烷(双酚A)。

[0048] 所述组分C)的二异氰酸酯或多异氰酸酯组分优选二异氰酸酯 $Y(NCO)_2$,其中Y表示具有4-12个碳原子的二价脂族烃基、具有6-15个碳原子的二价脂环族烃基、具有6-15个碳原子的二价芳族烃基、具有7-15个碳原子的二价芳脂族烃基或其组合。

[0049] 所述二异氰酸酯 $Y(NCO)_2$ 选自四亚甲基二异氰酸酯、甲基五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根-环己烷、1-异氰酸根-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基-环己烷、4,4'-二异氰酸根-二环己基-甲烷、4,4'-二异氰酸根-2,2-二环己基丙烷、1,4-二异氰酸根合苯、2,4-二异氰酸根合甲苯、2,6-二异氰酸根合甲苯、4,4'-二异氰酸根-二苯基甲烷、2,2'-和2,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、对-亚二甲苯基二异氰酸酯、对-异亚丙基二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、环己烷二亚甲基二异氰酸酯或其组合。

[0050] 所述二异氰酸酯 $Y(NCO)_2$ 优选脂肪族或芳脂族二异氰酸酯,例如六亚甲基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根-环己烷、1-异氰酸根-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基-环己烷、4,4'-二异氰酸根-二环己基-甲烷、4,4'-二异氰酸根-2,2-二环己基丙烷或其组合。

[0051] 所述二异氰酸酯 $Y(NCO)_2$ 更优选六亚甲基二异氰酸酯和1-异氰酸根-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基-环己烷的混合物。

[0052] 所述二异氰酸酯或多异氰酸酯组分还可使用,按比例,在聚氨酯化学领域中本身已知的更高官能的多异氰酸酯或本身已知的改性多异氰酸酯,例如含有碳化二亚胺基团、脲基甲酸酯基团、异氰脲酸酯基团、尿烷基团和/或缩二脲基团的多异氰酸酯。

[0053] 所述组分D)中的氨基羧酸的氨基官能度为2-4,优选为2-3,更优选为2。

[0054] 所述氨基羧酸选自L-赖氨酸,L-色氨酸,L-精氨酸,L-丝氨酸,D-赖氨酸,D-丝氨酸,D-色氨酸,D-精氨酸,L-组氨酸,D-组氨酸,DL-色氨酸,DL-丝氨酸,DL-赖氨酸,D-胱氨酸或L-赖氨酸L-谷氨酸盐或类似氨基羧酸中的一种或多种。

[0055] 所述氨基羧酸优选赖氨酸,更优选L-赖氨酸。

[0056] 所述组分E)的氨基化合物选自N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙烷磺酸、N-(3-氨基丙基)-2-氨基乙磺酸、N-(3-氨基丙基)-3-氨基丙磺酸、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙磺酸、类似的羧酸的钠、锂、钾、叔胺盐,1mol二胺例如1,2-乙烷二胺或异佛尔酮二胺和2mol丙烯酸或马来酸的根据迈克尔加成的反应产物、N-甲基乙醇胺、二乙醇胺、二异丙醇胺、乙醇胺、二乙基胺,2-丙醇胺、1,2-乙二胺、1,6-六亚甲基二胺、1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氨基甲基-环己烷(异佛尔酮二胺)、哌嗪、1,4-二氨基环己烷、双-(4-氨基环己基)-甲烷、己二酸二酰肼、肼或水合肼、多胺如二亚乙基三胺、1,3-二氨基-2-丙醇、N-(2-羟乙基)-乙二胺、N,N-双(2-羟乙基)-乙二胺或其组合。

[0057] 本发明还提供根据本发明的聚氨酯脲水性分散体的制备方法,其特征在于,在第

一步中,组分A)、可选的组分B)、组分C)中的一些或全部,任选在可与水混溶但对异氰酸酯基呈惰性的溶剂存在下,被加入到反应器中并加热至50-120℃,然后将反应的开始没有添加的组分A)、可选的组分B)或组分C)中的任何一种或多种加入以形成预聚物;在第二步中用混合物D)和E)在15-60℃下将预聚物扩链,并且在预聚物扩链之前、过程中或之后转化成水相以及除去任选使用的溶剂;在第三步中当加聚反应已经部分地或完全地进行时,接着进行分散、乳化或溶解步骤。聚氨酯脲的分散能够在均相中按一个或多个步骤进行,或对于多步骤反应的情况在分散相中部分地进行。在第三步之后,任选地还有在分散相中的进一步加聚或改性。现有技术中已知的全部方法能够用于该制备。

[0058] 所述溶剂选自丙酮,丁酮,四氢呋喃,二噁烷,乙腈,二丙二醇二甲醚和1-甲基-2-吡咯烷酮;优选丁酮或丙酮,特别优选丙酮。溶剂可以仅在制备的开始添加,也可在后来部分添加。反应压力可以是常压或高压。

[0059] 调节组分A)到C)的量,使预聚物的异氰酸酯值为1.05到2.5,优选1.1到1.5。预聚物的异氰酸酯含量是0.3-3.0%,优选0.7-1.5%,特别优选0.9-1.5%。

[0060] 基于对异氰酸酯反应性基团的总量,组分A)和可选的组分B)与组分C)的反应部分地或完全地发生,但是优选完全地发生。反应度常常按照反应混合物的异氰酸酯基团含量来监测。为此目的,两种光谱测定例如红外或近红外光谱,折射指数的测定,以及化学分析,如所取样品的滴定,都能够进行。

[0061] 为了促进该异氰酸酯加成反应,有可能使用所属技术领域的专业人员已知的普通催化剂来促进该反应。催化剂选自三乙胺,1,4-二氮杂双环-[2,2,2]-辛烷,二丁基锡氧化物,二辛酸锡或二月桂酸二丁锡,双-(2-乙基己酸)锡或其它有机金属化合物。

[0062] 预聚物的扩链能够在分散之前、在分散过程中或在分散之后进行。扩链优选在分散之前进行。扩链在15-60℃,优选25-55℃,更优选40-50℃的温度下进行的。

[0063] 组分D)和组分E)能够以用有机溶剂和/或用水稀释的形式被添加到反应混合物中,并能够按照任何所需顺序添加或借助于混合物的添加来同时添加。

[0064] 所述预聚物任选用强烈的剪切例如强烈搅拌,被引入分散到水中或,将水添加到预聚物中将其分散。再进行扩链,如果在均相中还没有进行的话。

[0065] 在分散之后,有机溶剂,例如丙酮通过蒸馏被除去。

[0066] 本发明所述的聚氨酯脲的制备可以不使用外部乳化剂。

[0067] 本发明的水性分散体可以单独使用或与涂料与粘合剂技术中已知的在粘结剂、辅助物质和添加剂,尤其是乳化剂和光稳定剂例如UV吸收剂和空间位阻胺,还有抗氧化剂、填料和辅助剂,例如抗沉降剂、消泡和/或湿润剂,流动调节剂,反应性稀释剂,增塑剂,中和剂,催化剂,辅助溶剂和/或增稠剂,和添加剂例如颜料、染料或消光剂一起使用。

[0068] 本发明的水性分散体还可以添加增粘剂。

[0069] 添加剂可以在加工前面添加到本发明的水性分散体中,也可以在粘结剂分散之前或期间添加至少部分添加剂。

[0070] 可以添加到各组分和/或整个混合物中的这些物质的选择和使用计量原则上是本领域普通技术人员已知的并且容易测定的。

[0071] 本发明的分散体还可以与其它含水或含溶剂的低聚物或聚合物混合在一起并一起使用,例如,聚异氰酸酯、聚乙烯基酯、聚乙烯基醚、聚乙烯醇、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丁二

烯、聚氯乙烯、聚氨酯脲、聚氨酯-聚丙烯酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯和/或共聚物。必须在每种情况下利用简单的初步试验测试此类混合物的相容性。

[0072] 本发明的分散体还可以与其他含官能团例如羧基、羟基和/或封闭异氰酸酯基的粘结剂混合在一起并一起使用。

[0073] 本发明还提供一种包含根据本发明的聚氨酯脲水性分散体的组合物。

[0074] 所述组合物为涂料、粘合剂或密封剂。

[0075] 所述组合物进一步含有含羧基反应性基团的交联剂。

[0076] 所述交联剂选自碳二亚胺类化合物、氮丙啶类化合物、环氧化物或其组合。

[0077] 所述交联剂优选碳二亚胺类化合物。

[0078] 所述碳二亚胺类化合物选自被分散、乳化、溶解在水中或可分散、乳化和/或溶解在水中的碳二亚胺类化合物，它们每分子含有平均3-20，优选含有4-8个碳二亚胺结构单元。可以通过二异氰酸酯、任选地单官能异氰酸酯或/和更高官能异氰酸酯的碳二亚胺化，并随后、同时或预先与亲水组分反应而获得。

[0079] 所述二异氰酸酯选自四亚甲基二异氰酸酯、甲基五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸根合环己烷、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷、4,4'-二异氰酸根合二环己基丙烷-(2,2)、1,4-二异氰酸根合苯、2,4-二异氰酸根合甲苯、2,6-二异氰酸根合甲苯、4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、2,2'-和2,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、四甲基苯二甲基二异氰酸酯、对苯二甲基二异氰酸酯或对异丙基二异氰酸酯；所述单官能异氰酸酯选自硬脂基异氰酸酯、苯基异氰酸酯、丁基异氰酸酯或己基异氰酸酯；所述更高官能异氰酸酯选自二异氰酸酯的三聚物、异氰酸酯二聚体、脲基甲酸酯或缩二脲；所述亲水组分选自在醇或胺上起始的氧化乙烯聚合物或氧化乙烯/氧化丙烯共聚物的单或双官能聚醚。

[0080] 所述碳二亚胺类化合物优选是通过1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷和/或4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷的碳二亚胺化获得的。

[0081] 所述碳二亚胺类化合物可以是基于不同异氰酸酯的混合碳二亚胺类化合物。

[0082] 所述碳二亚胺类化合物的更优选 **Carbodilite® SV-02**、**Carbodilite® V-02-L2**、**Carbodilite® E-02**、Desmodur 2802 XP或其组合，可购自Nisshinbo，京都日本。

[0083] 所述碳二亚胺类化合物最优选Desmodur 2802 XP，**Carbodilite® V-02-L2**或其组合。

[0084] 所述碳二亚胺类化合物可以是以下物质的反应产物：

[0085] i)至少一种基于**TMXDI®**(可购自湛新，美国)、**Desmodur® W**、**Desmodur® I**、**Desmodur® H**和/或**Desmodur® T**(可购自拜耳材料科技，德国)的平均具有3-20，优选4-8个碳二亚胺结构单元的碳二亚胺和，

[0086] ii)亲水性组分，选自至少一种基于氧化乙烯或基于氧化乙烯和氧化丙烯的羟基官能化聚醚、具有分子量350-3000g/mol的甲氧基聚乙二醇、乙氧基聚乙二醇、丁氧基聚乙二醇，**Carbowax® MPEG 750**、MPEG 550、MPEG 350(可购自陶氏化学，美国)、聚醚LB 25(可购自拜耳材料科技，德国)、相应的氨基官能聚醚、离子亲水性物质例如氨基羧酸、羟基羧酸或氨基磺酸，例如二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、羟基新戊酸、氨基乙磺酸的盐，

[0087] iii)可选的其它羟基和/或氨基官能和/或其它异氰酸酯反应性化合物，例如一元

醇,选自丁基甘醇、丁基二甘醇、乙氧基二甘醇、甲氧基丙醇、甲氧基甘醇、甲醇、苜醇、脂肪醇、2-乙基己醇、硬脂醇、油醇、乙醇、丁醇、异丙醇、己醇、环己醇、辛醇、戊醇,和/或单胺、肟、内酰胺,选自二乙胺、二异丙胺、三唑、二甲基三唑、二甲基吡唑、吗啉、丁酮肟、己内酰胺、叔丁基苜胺、丙二酸二烷基酯、乙酰乙酸乙酯、环戊酮羧基烷基酯,和/或二醇、二胺、氨基醇、三醇,例如三羟甲基丙烷、甘油、新戊二醇、丁二醇、乙二醇、环己二醇、环己烷二甲醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇、乙醇胺、二乙醇胺、异丙醇胺、二异丙醇胺、三乙醇胺、羟乙基亚乙基二胺、亚乙基二胺、异佛尔酮二胺、六亚甲基二胺或胍。

[0088] 组分i)、ii)和iii)可以按任何顺序,任选地在溶剂下反应。

[0089] 所述碳二亚胺类化合物优选含有由以下得到的反应产物:

[0090] 50-97重量%的组分i),

[0091] 3-40重量%的组分ii),和

[0092] 0-25重量%的组分iii)。

[0093] 所述碳二亚胺类化合物更优选由以下得到的反应产物:

[0094] 60-90重量%的组分i),

[0095] 5-27重量%的组分ii),和

[0096] 0.5-15重量%的组分iii)。

[0097] 碳二亚胺类化合物可以通过已知的方法制备。

[0098] 碳二亚胺化催化剂优选为有机磷化合物,特别优选选自氧化膦、磷杂环戊烷氧化物和环磷烯氧化物及其磺基和亚氨基类似物的有机磷化合物。所述膦、环磷烯和磷杂环戊烷的氧化物、硫化物及亚氨基衍生物尤其可由包含三价磷的相应前体诸如膦、磷杂环戊烷和环磷烯原位产生。

[0099] 所述环磷烯氧化物优选选自3-甲基-1-苯基-2-环磷烯-1-氧化物、3-甲基-1-乙基-2-环磷烯-1-氧化物、1,3-二甲基-2-环磷烯-1-氧化物、1-苯基-2-环磷烯-1-氧化物、1-乙基-2-环磷烯-1-氧化物、1-甲基-2-环磷烯-1-氧化物。

[0100] 碳二亚胺化催化剂也可选自1-丁基-2-环磷烯-1-氧化物、1-(2-乙基己基)-2-环磷烯-1-氧化物、1-甲基-2-环磷烯-1-硫化物、1-(2-氯乙基)-2-环磷烯-1-氧化物、1-对甲苯基-2-环磷烯-1-氧化物、1-1-氯甲基-2-环磷烯-1-氧化物、1,2-二甲基-2-环磷烯-1-氧化物、1-甲基-3-氯-2-环磷烯-1-氧化物、1-甲基-3-溴-2-环磷烯-1-氧化物、1-氯苯基-2-环磷烯-1-氧化物、1,3,4-三甲基-2-环磷烯氧化物、1,2,4-三甲基-2-环磷烯-1-氧化物、1,2,2-三甲基-2-环磷烯-1-氧化物、1-苯基-2-环磷烯-1-硫化物和1-苯基-2,3-二甲基-2-环磷烯-1-氧化物。上述环磷烯衍生物可以纯净形式或作为与2-环磷烯异构体的异构体混合物形式存在。

[0101] 碳二亚胺化催化剂还可以选自二苯基次磷酸及其盐、双(2,4,4-三甲基戊基)-次磷酸、三丁基膦、三异丁基硫化膦、三烷基氧化膦如三辛基氧化膦或三己基氧化膦、三苯基膦、四苯基溴化膦、四丁基氧化膦、四丁基溴化膦、双(2,4,4-三甲基戊基)-二硫代膦酸和双(2,4,4-三甲基戊基)-单硫代膦酸。

[0102] 优选的碳二亚胺类化合物制备方法是通过在100-250℃,在适合的催化剂存在下加热至少一种至少双官能化异氰酸酯在二氧化碳消除的情况下首先使碳二亚胺反应直到达到所需转化温度,然后使这种碳二亚胺在另一个反应步骤中与组分ii)和可选地同时或

随后与组分iii)反应,然后任选地将它分散,乳化或溶解。

[0103] 本发明的组合物的碳二亚胺类化合物的碳化二亚胺基团与聚氨酯脲水性分散体的侧生羧基的摩尔比值为0.01-10,优选1-5,更优选1-3。

[0104] 本发明的组合物通过氨基官能度大于1的氨基酸引入低含量的侧生羧基,在包含低含量的磺酸根和/或羧酸根基团时,组合物粘结效果好,耐热性能稳定,贮存性能稳定,减少聚氨酯脲水性分散体合成过程中亲水基团的使用量对组合物的粘结效果、耐热性能和贮存性能影响不大。

[0105] 本发明还提供一种制品,包含基材以及施用于其上的根据本发明的组合物。

[0106] 所述基材在漆料应用中适合于任何基材,例如所有类型的金属和合金,木材,木材基材料,刨花板,中密度纤维板,陶瓷,石料,混凝土,沥青,硬纤维,玻璃,玻璃纤维,碳纤维,碳纳米管,瓷器,塑料,皮革,纺织品和/或各种各样类型的纺织纤维涂料或涂漆。

[0107] 所述基材在粘合剂应用中适合于任何基材例如纸张,卡纸,木材,纺织品,金属,合金,织物,纤维,人造革,皮革或无机材料。它们同样适合于粘结橡胶材料例如天然和合成橡胶,各种塑料例如聚氨酯、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯,尤其是含增塑剂的聚氯乙烯。所述粘合剂组合同样适合于粘结热塑性塑料,例如ABS(丙烯酸类-丁二烯-苯乙烯),PC(聚碳酸酯)和它们的混合物,以及聚烯烃塑料,任选在适合的预处理之后进行。

[0108] 所述组合物同样适合用于由这些材料制成的鞋底,尤其是基于橡胶和聚氯乙烯,与由皮革或人造革制成的鞋帮粘结。本发明的组合物还特别适合于基于黑橡胶基材的粘结。

[0109] 本发明的涂料、粘合剂或密封剂通过涂料技术、粘合剂技术或密封剂技术中在水性分散体或水性乳液或水溶液的使用和加工方面已知的方法加工获得。

实施例

[0110] 原料和试剂

[0111] 聚酯I:1,4-丁二醇聚己二酸酯二醇,OH值=50。

[0112] 聚酯II:由1,6-己二醇、新戊二醇和己二酸构成的聚酯二醇,OH值=66。

[0113] 聚酯III:1,6-己二醇聚邻苯二甲酸酯二醇,OH值=56。

[0114] **Desmodur®H**:1,6-六亚甲基二异氰酸酯,可购自拜耳材料科技股份有限公司,德国。

[0115] **Desmodur® I**:异佛尔酮二异氰酸酯,可购自拜耳材料科技股份有限公司,德国。

[0116] **Emulsifier FD®**:脂肪醇聚(乙二醇/丙二醇)醚,可购自朗盛,德国。

[0117] 碳二亚胺水性分散体:Desmodur 2802 XP,是具有大约385的碳二亚胺当量重量的非离子亲水化的脂环族碳二亚胺(40重量%的水溶液)。

[0118] L-赖氨酸:50%L-赖氨酸水溶液,可购自厦门飞鹤化工。

[0119] 实施例1:

[0120] 将540g聚酯I和51g聚酯II在110℃,15mbar下脱水1小时,再添加2.7g 1,4-丁二醇并在搅拌的同时将该混合物冷却。在60℃下添加45.4g **Desmodur®H**,接着添加30g **Desmodur®I**,在80-90℃下搅拌该混合物直到达到1.3%的异氰酸酯含量。将该反应混合物溶解在930g丙酮中并冷却到50℃。将13.6g N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙磺酸的钠盐,

0.8g二乙醇胺和4.8g L-赖氨酸在69g水中的溶液添加到该反应混合物溶液中并剧烈搅拌30分钟之后,添加600g水将该混合物分散,随后蒸馏分离出丙酮,再添加6g乳化剂**Emulsifier FD®**,获得聚氨酯脲水性分散体,其具有50.1重量%的固体含量和在分散相中198nm的平均粒度(采用动态光散射法测定平均粒度,马尔文Zetasizer Nano ZS)。聚氨酯脲水性分散体的pH值是6.5,侧生羧基的量是2.4mmol/100g,磺酸根基团的量是4.8mmol/100g,以聚氨酯脲固体组分计。

[0121] 实施例2:

[0122] 将765g聚酯I和72g聚酯II在110℃,15mbar下脱水1小时,再添加3.8g 1,4-丁二醇并在搅拌的同时将该混合物冷却。在60℃下添加**64g Desmodur®H**,接着添加**43g Desmodur®I**,在80-90℃下搅拌该混合物直到达到1.3%的异氰酸酯含量。将该反应混合物溶解在1310g丙酮中并冷却到50℃。将21.2g N-(2-氨乙基)-2-氨基乙磺酸的钠盐、2.9g N-(2-羟乙基)-乙二胺和6.7g L-赖氨酸在98g水中的溶液添加到该反应混合物溶液中并剧烈搅拌30分钟之后,添加850g水将该混合物分散,获得聚氨酯脲水性分散体,其具有50.5重量%的固体含量和在分散相中226nm的平均粒度(采用动态光散射法测定平均粒度,马尔文Zetasizer Nano ZS)。聚氨酯脲水性分散体的pH值是6.8,侧生羧基的量2.4mmol/100g,磺酸根基团的量5.3mmol/100g,以聚氨酯脲固体组分计。

[0123] 实施例3:

[0124] 将540g聚酯I和51g聚酯II在110℃,15mbar下脱水1小时,再添加2.7g 1,4-丁二醇并在搅拌的同时将该混合物冷却。在60℃下添加**45.4g Desmodur®H**,接着添加**30g Desmodur®I**,在80-90℃下搅拌该混合物直到达到1.3%的异氰酸酯含量。将该反应混合物溶解在930g丙酮中并冷却到50℃。将12.2g N-(2-氨乙基)-2-氨基乙磺酸的钠盐、0.8g二乙醇胺、0.3g N-(2-羟乙基)-乙二胺和4.8g L-赖氨酸在69g水中的溶液添加到该反应混合物溶液中并剧烈搅拌30分钟之后,添加600g水将该混合物分散,随后蒸馏分离出丙酮,再添加6g乳化剂**Emulsifier FD®**,获得聚氨酯脲水性分散体,其具有51.5重量%的固体含量和在分散相中205nm的平均粒度(采用动态光散射法测定平均粒度,马尔文Zetasizer Nano ZS)。聚氨酯脲水性分散体的pH值是6.5,侧生羧基的量2.4mmol/100g,磺酸根基团的量4.3mmol/100g,以聚氨酯脲固体组分计。

[0125] 实施例4:

[0126] 将540g聚酯I和51g聚酯II在110℃,15mbar下脱水1小时,再添加2.7g 1,4-丁二醇并在搅拌的同时将该混合物冷却。在60℃下添加**45.4g Desmodur®H**,接着添加**30g Desmodur®I**,在80-90℃下搅拌该混合物直到达到1.3%的异氰酸酯含量。将该反应混合物溶解在930g丙酮中并冷却到50℃。将10.9g N-(2-氨乙基)-2-氨基乙磺酸的钠盐、0.8g二乙醇胺、0.7g N-(2-羟乙基)-乙二胺和4.8g L-赖氨酸在69g水中的溶液添加到该反应混合物溶液中并剧烈搅拌30分钟之后,添加600g水将该混合物分散,随后蒸馏分离出丙酮,再添加6g乳化剂**Emulsifier FD®**,获得聚氨酯脲水性分散体,其具有52.7重量%的固体含量和在分散相中244nm的平均粒度(采用动态光散射法测定平均粒度,马尔文Zetasizer Nano ZS)。聚氨酯脲水性分散体的pH值是6.5,侧生羧基的量2.4mmol/100g,磺酸根基团的量3.8mmol/100g,以聚氨酯脲固体组分计。

[0127] 实施例5:

[0128] 将520g聚酯III和55g聚酯II在110℃,15mbar下脱水1小时,再添加2.9g 1,4-丁二醇并在搅拌的同时将该混合物冷却。在60℃下添加**49g Desmodur®H**,接着添加**33g Desmodur®I**,在80-90℃下搅拌该混合物直到达到1.4%的异氰酸酯含量。将该反应混合物溶解在910g丙酮中并冷却到50℃。将23.9g N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙磺酸的钠盐和5.2g L-赖氨酸在75g水中的溶液添加到该反应混合物溶液中并剧烈搅拌30分钟之后,添加580g水将该混合物分散,获得聚氨酯脲水性分散体,其具有51重量%的固体含量和在分散相中340nm的平均粒度(采用动态光散射法测定平均粒度,马尔文Zetasizer Nano ZS)。聚氨酯脲水性分散体的pH值是7.0,侧生羧基的量2.6mmol/100g,磺酸根基团的量8.5mmol/100g,以聚氨酯脲固体组分计。

[0129] 实施例6:

[0130] 将720g聚酯I和68g聚酯II在110℃,15mbar下脱水1小时,再添加3.6g 1,4-丁二醇并在搅拌的同时将该混合物冷却。在60℃下添加**61g Desmodur®H**,接着添加**40g Desmodur®I**,在80-90℃下搅拌该混合物直到达到1.3%的异氰酸酯含量。将该反应混合物溶解在1230g丙酮中并冷却到50℃。将18g N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙磺酸的钠盐,1.3g 6-氨基己酸和6.3g L-赖氨酸在92g水中的溶液添加到该反应混合物溶液中并剧烈搅拌30分钟之后,添加800g水将该混合物分散,获得聚氨酯脲水性分散体,其具有49.3重量%的固体含量和在分散相中205nm的平均粒度(采用动态光散射法测定平均粒度,马尔文Zetasizer Nano ZS)。聚氨酯脲水性分散体的pH值是6.5,侧生羧基的量3.5mmol/100g,磺酸根基团的量是4.8mmol/100g,以聚氨酯脲固体组分计。

[0131] 对比例1a(异佛尔酮二胺替代L-赖氨酸):

[0132] 将540g聚酯I和51g聚酯II在110℃,15mbar下脱水1小时,再添加2.7g 1,4-丁二醇并在搅拌的同时将该混合物冷却。在60℃下添加**45.4g Desmodur®H**,接着添加**30g Desmodur®I**,在80-90℃下搅拌该混合物直到达到1.3%的异氰酸酯含量。将该反应混合物溶解在930g丙酮中并冷却到50℃。将13.6g N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙磺酸的钠盐,0.8g二乙醇胺和2.77g异佛尔酮二胺在71g水中的溶液添加到该反应混合物溶液中并剧烈搅拌30分钟之后,添加600g水将该混合物分散,随后蒸馏分离出丙酮,再添加6g乳化剂**Emulsifier FD®**,获得聚氨酯脲水性分散体,其具有50重量%的固体含量和在分散相中216nm的平均粒度(采用动态光散射法测定平均粒度,马尔文Zetasizer Nano ZS)。聚氨酯脲水性分散体的pH值是6.7,不含有侧生羧基,磺酸根基团的量是4.8mmol/100g,以聚氨酯脲固体组分计。

[0133] 对比例1b(乙二胺替代L-赖氨酸):

[0134] 将540g聚酯I和51g聚酯II在110℃,15mbar下脱水1小时,再添加2.7g 1,4-丁二醇并在搅拌的同时将该混合物冷却。在60℃下添加**45.4g Desmodur®H**,接着添加**30g Desmodur®I**,在80-90℃下搅拌该混合物直到达到1.3%的异氰酸酯含量。将该反应混合物溶解在930g丙酮中并冷却到50℃。将13.6g N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙磺酸的钠盐,0.8g二乙醇胺和1g乙二胺在71g水中的溶液添加到该反应混合物溶液中并剧烈搅拌30分钟之后,添加600g水将该混合物分散,随后蒸馏分离出丙酮,再添加6g乳化剂**Emulsifier FD®**,获得聚

氨酯脲水性分散体,其具有50重量%的固体含量和在分散相中208nm的平均粒度(采用动态光散射法测定平均粒度,马尔文Zetasizer Nano ZS)。聚氨酯脲水性分散体的pH值是6.8,不含有侧生羧基,磺酸根基团的量是4.8mmol/100g,以聚氨酯脲固体组分计。

[0135] 对比例1c(聚氨酯脲水性分散体由二羟甲基丙酸引入侧生羧基):

[0136] 将720g聚酯I和68g聚酯II在110℃,15mbar下脱水1小时,再添加14.4g二羟甲基丙酸,在搅拌的同时将该混合物冷却。在60℃下添加**70.8g Desmodur® H**,接着添加**47g Desmodur® I**,在80-90℃下搅拌该混合物直到达到1.5%的异氰酸酯含量。将该反应混合物溶解在1270g丙酮中并冷却到50℃。将8.67g三乙胺加入到反应混合物中搅拌15分钟。将1.1g二乙醇胺和8.5g N-(2-羟乙基)-乙二胺异佛尔酮二胺在95g水中的溶液添加到该反应混合物溶液中并剧烈搅拌30分钟之后,添加1099g水将该混合物分散,获得聚氨酯脲水性分散体,其具有44重量%的固体含量和在分散相中137nm的平均粒度(采用动态光散射法测定平均粒度,马尔文Zetasizer Nano ZS)。聚氨酯脲水性分散体的pH值是7.4,侧生羧基的量为2.3,羧酸根基团的量是9.2mmol/100g,以聚氨酯脲固体组分计。

[0137] 对比例1d(聚氨酯脲水性分散体由二羟甲基丁酸引入侧生羧基):

[0138] 将720g聚酯I和68g聚酯II在110℃,15mbar下脱水1小时,再添加1.7g 1,4-丁二醇和3.2g二羟甲基丁酸,并在搅拌的同时将该混合物冷却。在60℃下添加**61g Desmodur® H**,接着添加**40g Desmodur® I**,在80-90℃下搅拌该混合物直到达到1.3%的异氰酸酯含量。将该反应混合物溶解在1230g丙酮中并冷却到50℃。将8.67g三乙胺加入到反应混合物中搅拌15分钟。将18g N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙磺酸的钠盐、1.1g二乙醇胺和2.3g N-(2-羟乙基)-乙二胺异佛尔酮二胺在95g水中的溶液添加到该反应混合物溶液中并剧烈搅拌30分钟之后,添加800g水将该混合物分散,获得聚氨酯脲水性分散体,其具有49重量%的固体含量和在分散相中205nm的平均粒度(采用动态光散射法测定平均粒度,马尔文Zetasizer Nano ZS)。聚氨酯脲水性分散体的pH值是6.5,侧生羧基的量为2.4,磺酸根基团的量是4.8mmol/100g,以聚氨酯脲固体组分计。

[0139] 对比例2(聚氨酯脲水性分散体包含末端羧基但不含侧生羧基):

[0140] 将765g聚酯I和72g聚酯II在110℃,15mbar下脱水1小时,再添加3.8g 1,4-丁二醇并在搅拌的同时将该混合物冷却。在60℃下添加**64g Desmodur® H**,接着添加**43g Desmodur® I**,在80-90℃下搅拌该混合物直到达到1.3%的异氰酸酯含量。将该反应混合物溶解在1310g丙酮中并冷却到50℃。将21.2g N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙磺酸的钠盐、4.1g N-(2-羟乙基)-乙二胺和3g 6-氨基己酸在101g水中的溶液添加到该反应混合物溶液中并剧烈搅拌30分钟之后,添加850g水将该混合物分散,获得聚氨酯脲水性分散体,其具有50.3重量%的固体含量和在分散相中472nm的平均粒度(采用动态光散射法测定平均粒度,马尔文Zetasizer Nano ZS)。聚氨酯脲水性分散体的pH值是6.9,末端羧基的量为2.4mmol/100g,磺酸根基团的量是5.3mmol/100g,以聚氨酯脲固体组分计。

[0141] 对比例3(减少N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙磺酸的钠盐的使用量):

[0142] 将540g聚酯I和51g聚酯II在110℃,15mbar下脱水1小时,再添加2.7g 1,4-丁二醇并在搅拌的同时将该混合物冷却。在60℃下添加**45.4g Desmodur® H**,接着添加**30g Desmodur® I**,在80-90℃下搅拌该混合物直到达到1.3%的异氰酸酯含量。将该反应

混合物溶解在930g丙酮中并冷却到50℃。将12.2g N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙磺酸的钠盐, 0.8g二乙醇胺和1.2g乙二胺在71g水中的溶液添加到该反应混合物溶液中并剧烈搅拌30分钟之后, 添加600g水将该混合物分散, 随后蒸馏分离出丙酮, 再添加6g乳化剂**Emulsifier FD®**, 获得聚氨酯脲水性分散体, 其具有53重量%的固体含量和在分散相中276nm的平均粒度(采用动态光散射法测定平均粒度, 马尔文Zetasizer Nano ZS)。聚氨酯脲水性分散体的pH值是6.6, 不含有侧生羧基, 磺酸根基团的量是4.3mmol/100g, 以聚氨酯脲固体组分计。

[0143] 对比例4(减少N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙磺酸的钠盐的使用量):

[0144] 将540g聚酯I和51g聚酯II在110℃, 15mbar下脱水1小时, 再添加2.7g 1,4-丁二醇并在搅拌的同时将该混合物冷却。在60℃下添加**45.4g Desmodur®H**, 接着添加**30g Desmodur®I**, 在80-90℃下搅拌该混合物直到达到1.3%的异氰酸酯含量。将该反应混合物溶解在930g丙酮中并冷却到50℃。将10.9g N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙磺酸的钠盐, 0.8g二乙醇胺和1.4g乙二胺在71g水中的溶液添加到该反应混合物溶液中并剧烈搅拌30分钟之后, 添加600g水将该混合物分散。实验失败, 凝胶化无法得到分散体, 不含有侧生羧基, 磺酸根基团的量是3.8mmol/100g, 以聚氨酯脲固体组分计。

[0145] 对比例5(聚氨酯制备过程中不使用二乙醇胺):

[0146] 将520g聚酯III和55g聚酯II在110℃, 15mbar下脱水1小时, 再添加2.9g 1,4-丁二醇并在搅拌的同时将该混合物冷却。在60℃下添加**49g Desmodur®H**, 接着添加**33g Desmodur®I**, 在80-90℃下搅拌该混合物直到达到1.4%的异氰酸酯含量。将该反应混合物溶解在910g丙酮中并冷却到50℃。将23.9g N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙磺酸的钠盐, 1.1g乙二胺在75g水中的溶液添加到该反应混合物溶液中并剧烈搅拌30分钟之后, 添加580g水将该混合物分散, 获得聚氨酯脲水性分散体, 其具有51.2重量%的固体含量和在分散相中386nm的平均粒度(采用动态光散射法测定平均粒度, 马尔文Zetasizer Nano ZS)。聚氨酯脲水性分散体的pH值是7.0, 不含有侧生羧基, 磺酸根基团的量是8.5mmol/100g, 以聚氨酯脲固体组分计。

[0147] 对比例6(提高聚氨酯脲水性分散体包含的磺酸根含量和侧生羧基含量):

[0148] 将630g聚酯I和60g聚酯II在110℃, 15mbar下脱水1小时, 再添加3.2g 1,4-丁二醇并在搅拌的同时将该混合物冷却。在60℃下添加**106g Desmodur®H**, 接着添加**70g Desmodur®I**, 在80-90℃下搅拌该混合物直到达到1.3%的异氰酸酯含量。将该反应混合物溶解在1200g丙酮中并冷却到50℃。将85.2g N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙磺酸的钠盐和40.7g L-赖氨酸在49g水中的溶液添加到该反应混合物溶液中并剧烈搅拌30分钟之后, 添加1200g水将该混合物分散, 随后蒸馏分离出丙酮, 再添加10g乳化剂**Emulsifier FD®**, 获得聚氨酯脲水性分散体, 其具有41.2重量%的固体含量和在分散相中147nm的平均粒度(采用动态光散射法测定平均粒度, 马尔文Zetasizer Nano ZS)。聚氨酯脲水性分散体的pH值是6.5, 侧生羧基的量15mmol/100g, 磺酸根基团的量22mmol/100g, 以聚氨酯脲固体组分计。

[0149] 对比例7(提高聚氨酯脲水性分散体包含的磺酸根含量):

[0150] 将698g聚酯I和66g聚酯II在110℃, 15mbar下脱水1小时, 再添加3.5g 1,4-丁二醇并在搅拌的同时将该混合物冷却。在60℃下添加**89g Desmodur®H**, 接着添加

59g Desmodur®I,在80-90℃下搅拌该混合物直到达到1.3%的异氰酸酯含量。将该反应混合物溶解在1260g丙酮中并冷却到50℃。将88g N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙磺酸的钠盐和6.7g L-赖氨酸在74.2g水中的溶液添加到该反应混合物溶液中并剧烈搅拌30分钟之后,添加1320g水将该混合物分散,随后蒸馏分离出丙酮,再添加11g乳化剂**Emulsifier FD®**,获得聚氨酯脲水性分散体,其具有39.5重量%的固体含量和在分散相中169nm的平均粒度(采用动态光散射法测定平均粒度,马尔文Zetasizer Nano ZS)。聚氨酯脲水性分散体的pH值是6.3,侧生羧基的量2.4mmol/100g,磺酸根基团的量22mmol/100g,以聚氨酯脲固体组分计。

[0151] 对比例8(提高聚氨酯脲水性分散体包含的侧生羧基含量):

[0152] 将585g聚酯I和55g聚酯II在110℃,15mbar下脱水1小时,再添加2.9g 1,4-丁二醇并在搅拌的同时将该混合物冷却。在60℃下添加**66g Desmodur®H**,接着添加**43g Desmodur®I**,在80-90℃下搅拌该混合物直到达到1.3%的异氰酸酯含量。将该反应混合物溶解在1040g丙酮中并冷却到50℃。将13.9gN-(2-氨基乙基)-2-氨基乙磺酸的钠盐和34g L-赖氨酸在48g水中的溶液添加到该反应混合物溶液中并剧烈搅拌30分钟之后,添加650g水将该混合物分散,随后蒸馏分离出丙酮,再添加7g乳化剂**Emulsifier FD®**,获得聚氨酯脲水性分散体,其具有50.9重量%的固体含量和在分散相中229nm的平均粒度(采用动态光散射法测定平均粒度,马尔文Zetasizer Nano ZS)。聚氨酯脲水性分散体的pH值是6.4,侧生羧基的量15mmol/100g,磺酸根基团的量4.3mmol/100g,以聚氨酯脲固体组分计。

[0153] 应用技术性能的测定:

[0154] 粘结剂分散体的制备:

[0155] 预先置入100重量份分散体并在搅拌的同时添加碳二亚胺水性分散体。

[0156] 剥离强度(粘结强度)的测定用以下复合组合材料测定:

[0157] 复合材料:基材1:黑橡胶 基材2:黑橡胶

[0158] 试验的制备和试验的进行:

[0159] 黑橡胶复合材料:

[0160] 将宽20mm的黑橡胶进行机械打磨后上橡胶处理剂(例如:将B粉溶于乙酸乙酯),待干燥后使用毛刷上胶,60℃下活化后在4bar压力下贴合10秒。样品制作完毕后在室温(23±2℃,50±5%RH)下储存1天。测试时加载1kg砝码且恒定80℃保持1小时。记录样品在80℃保持1小时后的拉开距离,如样品不能维持一小时即脱胶全开,则记录不足1小时样品脱胶全开的时间。

[0161] 拉开距离是用刻度尺测量样品贴合部位分离的长度。脱胶全开是指样品贴合部位全部分离。

[0162] 表1.组合物耐热性比较

[0163]

实施例	-SO ₃ ⁻ (mmol/100g)	侧生羧基 (mmol/100g)	碳化二亚胺基 团/侧生羧基	拉开距离 (mm)
1a	4.8	2.4	1	1.5mm
1b	4.8	2.4	2	2.5mm
1c	4.8	2.4	5	4.5mm
2	5.3	2.4	2	1mm
3	4.3	2.4	1	4.5mm
4	3.8	2.4	1	17mm
5	8.5	2.6	1	11mm
6	4.8	3.5	2	1mm

[0164] 黑橡胶在80℃保持1小时后的拉开距离越短表示组合物的耐热性能越好。当碳化二亚胺基团/聚氨酯脲水性分散体包含的侧生羧基的摩尔比值为1,2或5时,所述组合物耐热性能良好。在聚氨酯脲合成过程中减少10%或20%的N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙磺酸的钠盐使用量,所述组合物依然可以保持良好的耐热性能。

[0165] 表2.不同组合物耐热性能比较

[0166]

实施例/对 比例	-SO ₃ ⁻ (mmol/100g)	-COO ⁻ (mmol/100g)	侧生羧基 (mmol/100g)	碳化二亚胺基 团/侧生羧基	拉开距离 (mm) 或脱 胶全开时间 (min)
实施例 1a	4.8		2.4	1	1.5mm
对比例 1a	4.8		0	1	51.2min
对比例 1b	4.8		0	1	55.5min
实施例 1b	4.8		2.4	2	2.5mm
对比例 1c		9.2	2.3	2	14mm
对比例 1d	4.8		2.4	2	18min
实施例 2	5.3		2.4	2	1mm
对比例 2	5.3		0	2	38mm
实施例 3	4.3		2.4	1	4.5mm
对比例 3	4.3		0	1	72.5mm
实施例 4	3.8		2.4	1	17mm
对比例 4	3.8		0	N/A	N/A
实施例 5	8.5		2.6	1	11mm
对比例 5	8.5		0	1	47mm
对比例 6	22		15	N/A	N/A
对比例 7	22		2.4	1	没有粘性
对比例 8	4.3		15	N/A	N/A

[0167] *N/A凝胶,无法形成聚氨酯脲水性分散体

[0168] 黑橡胶在80℃保持1小时后的拉开距离越短或脱胶全开时间越长表示组合物的耐

热性能越好。因此,由本发明的聚氨酯脲水性分散体组成的组合物的耐热性优于对比组合物的耐热性。

[0169] 所属领域的技术人员易知,本发明不仅限于前述的具体细节,且在不脱离本发明的精神或主要特性的前提下,本发明可实施为其他特定形式。因此从任何角度来说都应应将所述实施例视作例示性而非限制性的,从而由权利要求书而非前述说明来指出本发明的范围;且因此任何改变,只要其属于权利要求等效物的含义和范围中,都应视作属于本发明。