



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109134804 B

(45) 授权公告日 2021.10.22

(21) 申请号 201611252062.7

D06N 3/14 (2006.01)

(22) 申请日 2016.12.19

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 101353410 A, 2009.01.28

申请公布号 CN 109134804 A

CN 1345344 A, 2002.04.17

(43) 申请公布日 2019.01.04

CN 103497308 A, 2014.01.08

(73) 专利权人 科思创德国股份有限公司

CN 104781297 A, 2015.07.15

地址 德国勒沃库森

US 2012142240 A1, 2012.06.07

(72) 发明人 范志荣 R·伊尔尼奇 翟素娟

CN 102124042 A, 2011.07.13

安锦年

CN 101959914 A, 2011.01.26

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

US 5231116 A, 1993.07.27

司 72001

CN 103917567 A, 2014.07.09

代理人 张华 万雪松

WO 2011051690 A2, 2011.05.05

(51) Int. Cl.

CN 103328524 A, 2013.09.25

C08G 18/48 (2006.01)

CN 1984937 B, 2011.07.27

C09D 175/08 (2006.01)

JP 2009132832 A, 2009.06.18

审查员 班会涛

权利要求书2页 说明书21页

(54) 发明名称

聚氨酯水性分散体

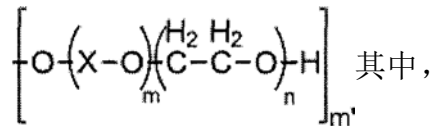
(57) 摘要

本发明涉及一种聚氨酯水性分散体及其制备方法、在涂料组合物中的应用和涂覆产品。该聚氨酯水性分散体包含一聚氨酯聚合物,所述聚氨酯聚合物通过包含聚氨酯预聚物A)和异氰酸酯反应性组分B)的反应混合物的反应获得,所述聚氨酯预聚物A)通过包含下列组分的反应获得: A1)多异氰酸酯,所述多异氰酸酯的官能度不小于2;和A2)多官能聚醚多元醇,所述多官能聚醚多元醇的官能度为不小于3,所述多官能聚醚多元醇的量为1-30重量%,以所述反应混合物的量为100重量%计。本发明所提供的聚氨酯水性分散体的分散性良好,形成的涂层同时具有良好的防水、透湿和耐水洗性。

1. 一种聚氨酯水性分散体, 包含一聚氨酯聚合物, 所述聚氨酯聚合物通过包含聚氨酯预聚物A) 和异氰酸酯反应性组分B) 的反应混合物的反应获得, 所述聚氨酯预聚物A) 通过包含下列组分的反应获得:

A1) 多异氰酸酯, 所述多异氰酸酯的官能度不小于2; 和

A2) 多官能聚醚多元醇, 所述多官能聚醚多元醇是官能度为6的具有星形结构的多元醇, 所述多官能聚醚多元醇的量为1-30重量%, 以所述反应混合物的量为100重量%计; 所述多官能聚醚多元醇具有如下结构:



m是0-10;

n是10-50;

m'为6;

X选自亚丙基、亚异丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基、亚十二烷基、亚环戊基、亚环己基、亚环庚基、亚环辛基、亚苯乙烯基和亚蒎基中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的聚氨酯水性分散体, 其特征在于, 所述多官能聚醚多元醇通过包含环氧乙烷和引发剂的反应获得。

3. 根据权利要求1所述的聚氨酯水性分散体, 其特征在于, 所述m是1-3。

4. 根据权利要求2所述的聚氨酯水性分散体, 其特征在于, 所述引发剂是单糖、寡糖、多糖、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、山梨糖醇、1,12-十二烷二醇、1,2-癸二醇、1,10-癸二醇、环状多元醇、芳族羟基化合物、聚胺和具有羧酸基团的化合物中的一种或多种。

5. 根据权利要求4所述的聚氨酯水性分散体, 其特征在于, 具有羧酸基团的化合物是具有羟基和羧酸基团的化合物。

6. 根据权利要求1所述的聚氨酯水性分散体, 其特征在于, 所述多官能聚醚多元醇的数均分子量为500-12000g/mol。

7. 根据权利要求1所述的聚氨酯水性分散体, 其特征在于, 所述多官能聚醚多元醇的量为1-15重量%, 以所述反应混合物的量为100重量%计。

8. 根据权利要求1-7中任一项所述的聚氨酯水性分散体, 其特征在于, 所述聚氨酯预聚物A) 的反应组分进一步包含组分A3), 所述组分A3) 是不同于所述多官能聚醚多元醇的聚合物多元醇。

9. 根据权利要求8所述的聚氨酯水性分散体, 其特征在于, 所述组分A3) 是聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇和低官能聚醚多元醇中的一种或多种。

10. 根据权利要求9所述的聚氨酯水性分散体, 其特征在于, 所述多官能聚醚多元醇与聚碳酸酯多元醇的重量比为1:4-1:10。

11. 根据权利要求9所述的聚氨酯水性分散体, 其特征在于, 所述多官能聚醚多元醇与聚酯多元醇的重量比为1:20-1:40。

12. 根据权利要求1-7中任一项所述的聚氨酯水性分散体, 其特征在于, 所述多异氰酸

酯是脂肪族多异氰酸酯和/或脂环族多异氰酸酯。

13. 根据权利要求12所述的聚氨酯水性分散体,其特征在于,所述脂环族多异氰酸酯的量不少于25重量%,以组分A1)的量为100重量%计。

14. 根据权利要求12所述的聚氨酯水性分散体,其特征在于,所述脂环族多异氰酸酯的量不小于50重量%,以组分A1)的量为100重量%计。

15. 根据权利要求12所述的聚氨酯水性分散体,其特征在于,所述脂环族多异氰酸酯包含至少二个脂环。

16. 根据权利要求12所述的聚氨酯水性分散体,其特征在于,所述脂环族多异氰酸酯为二环己基甲烷二异氰酸酯。

17. 根据权利要求1-7中任一项所述的聚氨酯水性分散体,其特征在于,所述异氰酸酯反应性组分B)为阴离子亲水剂或潜在阴离子亲水剂。

18. 用于制备根据权利要求1-17中任一项的聚氨酯水性分散体的方法,其特征在于,包含以下步骤:

- a. 使组分A1)和组分A2)反应获得聚氨酯预聚物A);
- b. 使所述聚氨酯预聚物A)和异氰酸酯反应性组分B)反应获得聚氨酯聚合物;和
- c. 在步骤b之前、期间或者之后引入水获得所述聚氨酯水性分散体。

19. 一种包含根据权利要求1-17中任一项的聚氨酯水性分散体的涂料组合物。

20. 将如权利要求1-17中任一项的聚氨酯水性分散体用于制备涂覆产品的用途。

21. 一种涂覆产品,包含基材以及涂布于其上的包含根据权利要求1-17中任一项的聚氨酯水性分散体的涂料组合物。

22. 根据权利要求21所述的涂覆产品,其特征在于,所述基材选自木材、塑料、金属、玻璃、织物、皮革、纸张或石墨纤维。

23. 根据权利要求21所述的涂覆产品,其特征在于,所述基材选自玻璃纤维或聚合物纤维。

24. 制造涂覆产品的方法,将包含根据权利要求1-17中任一项的聚氨酯水性分散体的涂料组合物涂布到基材上。

聚氨酯水性分散体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚氨酯水性分散体及其制备方法、在涂料组合物中的应用和涂覆产品。

背景技术

[0002] 防水透湿是指织物在穿着中,外界的水不进入织物,而人体散发的汗液却能以水蒸气的形式通过织物传导到外界,使穿着者感觉干爽、舒适。近年来,防水透湿织物由于其既防水又透湿而广受欢迎,尤其是在户外服装和运动鞋领域。

[0003] 防水透湿织物通常包括三大类:微多孔结构防水透湿织物、涂覆防水透湿织物和层压复合防水透湿织物。涂覆防水透湿织物由于其加工简单而成为防水透湿织物的主要发展方向。

[0004] 用于形成涂覆防水透湿织物的涂料组合物可以是聚四氟乙烯、聚酯、聚酰胺或聚氨酯。其中,由包含聚氨酯的水性分散体的涂料组合物涂覆在织物上形成的涂层,不会允许如雨水这样的水滴穿过,但是单个的水气分子可以通过分子扩散运动来通过。因此,聚氨酯的水性分散体所形成的涂料组合物可以用于生产涂覆防水透湿织物。并且,聚氨酯的水性分散体由于其形成的涂覆防水透湿织物具有良好的耐磨、抗化学和耐低温等性能,被广泛研究和应用。

[0005] EP1426391 A1公开了一种聚氨酯水性分散体,由含离子亲水基团的异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物和含非离子亲水基团的异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物的组分制备。聚氨酯水性分散体和有机溶剂例如N-甲基吡咯烷酮混合得到涂料组合物。

[0006] US5629402公开了一种涂料组合物,包含聚氨酯和有机溶剂例如N-甲基吡咯烷酮。其中,聚氨酯包含离子基团和聚环氧乙烷单元。

[0007] 前述两篇专利文献中,涂料组合物包含有机溶剂。有机溶剂的毒性不仅会对操作人员的健康造成损害,还会对织物穿着者的健康造成损害。

[0008] 业界因此开发了不使用有机溶剂的聚氨酯水性分散体形成的涂料组合物。其中,含亲水基团的聚氨酯水性分散体,由于其包含的聚氨酯不需要外乳化剂即能分散在水中,因此,包含含亲水基团的聚氨酯水性分散体的涂料组合物更被广泛的研究。

[0009] US2003/0195293 A1公开了一种聚氨酯水性分散体,包含聚环氧烷侧链单元和聚环氧乙烷主链单元,聚环氧烷侧链单元的量12-80重量%,聚环氧乙烷主链单元的量小于25重量%,以聚氨酯水性分散体的量为100重量%计。聚环氧烷侧链单元中的环氧烷基团具有2-10个碳原子,并且是未被取代的和/或被取代的。环氧烷基团含有不少于50重量%的环氧乙烷。上述聚氨酯水性分散体形成的涂层,水蒸气透过率可以达到500gms/m²/24h。

[0010] W02006/075144 A1公开了一种聚氨酯水性分散体,由二异氰酸酯、二胺和聚醚多元醇的组分制备。聚醚多元醇包含(CH₂)_mO单元,其中,m可以相同或不同,且m为3或4。聚醚多元醇的量为不少于70重量%,聚醚多元醇中的醚氧原子的量不少于15重量%,聚氨酯水性分散体的端胺基的量不多于0.2重量%,以聚氨酯固体的量为100重量%计。

[0011] W02011/132581 A1公开了一种聚氨酯水性分散体,由异氰酸酯封端的预聚物和扩链剂制备。异氰酸酯封端的预聚物由聚四氢呋喃,含氧乙烯基团的多元醇,含支链亚烷基的亚烷基二醇,异氰酸酯和任意的包含羧基的多元醇反应获得。

[0012] JP2012/077255公开了一种聚氨酯水性分散体,由以下组分制备:50重量%或以上的不含有多个环的多异氰酸酯(例如既不含有芳香环也不含有脂肪环,或是只含有一个芳香环或只含有一个脂肪环),和一种包含枝状结构的聚乙氧基多元醇。聚乙氧基多元醇有两个羟基和/或异氰酸酯基团作为末端基团,多乙氧基团在支链上。获得的聚氨酯水性分散体是二官能度的,并且具有枝状结构。

[0013] W02013/037767A2公开了一种聚氨酯水性分散体,由聚氨酯预聚物和异氰酸酯反应性化合物反应获得。聚氨酯预聚物由多元醇和多异氰酸酯反应获得。多元醇是聚酯多元醇,多异氰酸酯包含占多异氰酸酯总重量不少于50重量%的二环己基甲烷二异氰酸酯。异氰酸酯反应性化合物包含磺酸根基团。

[0014] 前述不使用有机溶剂的聚氨酯水性分散体包含大量的亲水基团例如 $(\text{CH}_2)_2\text{O}^-$ 单元的聚乙氧基,聚乙氧基基团的有规立构性和密集堆积性,使聚乙氧基基团有结晶倾向。一方面导致聚氨酯水性分散体在水中分散困难,易于发生凝胶。另一方面导致聚氨酯水性分散体的粘度升高,固含量降低,聚氨酯水性分散体形成的涂层变薄,防水性下降。为了保证聚氨酯水性分散体既不发生凝胶,又不发生粘度升高,需要控制聚氨酯水性分散体中的亲水基团含量在合适的范围内。

[0015] 因此,业界需要一种分散性良好,并且能够兼具防水和透湿性的聚氨酯水性分散体。

发明内容

[0016] 术语聚氨酯水性分散体也用作聚氨酯脲水性分散体和/或聚氨酯聚脲水性分散体和/或聚脲水性分散体的同义词。

[0017] 本发明的目的是提供一种聚氨酯水性分散体及其制备方法、在涂料组合物中的应用和涂覆产品。

[0018] 根据本发明的一个实施例,所述聚氨酯水性分散体,包含一聚氨酯聚合物,所述聚氨酯聚合物通过包含聚氨酯预聚物A)和异氰酸酯反应性组分B)的反应混合物的反应获得,所述聚氨酯预聚物A)通过包含下列组分的反应获得:

[0019] A1) 多异氰酸酯,所述多异氰酸酯的官能度不小于2;和

[0020] A2) 多官能聚醚多元醇,所述多官能聚醚多元醇的官能度为不小于3,所述多官能聚醚多元醇的量为1-30重量%,以所述反应混合物的量为100重量%计。

[0021] 根据本发明的一个实施例,用于制备本发明所提供的聚氨酯水性分散体的方法,包含以下步骤:

[0022] a. 使组分A1)和组分A2)反应获得聚氨酯预聚物A);

[0023] b. 使所述聚氨酯预聚物A)和异氰酸酯反应性组分B)反应获得一聚氨酯聚合物;和

[0024] c. 在步骤b之前、期间或者之后引入水获得所述聚氨酯水性分散体。

[0025] 根据本发明的一个实施例,本发明所提供的涂料组合物,其包含本发明所提供的聚氨酯水性分散体。

[0026] 所述涂料组合物可以进一步包含添加剂。所述添加剂选自助粘合剂、增稠剂、粘合促进剂、润滑剂、润湿添加剂、染料、光稳定剂、老化抑制剂、颜料、流动控制剂、抗静电剂、UV吸收剂、成膜助剂、消泡剂和塑化剂中的一种或多种。

[0027] 所述涂料组合物可以进一步包含不同于所述聚氨酯水性分散体的水性分散体例如聚酯水性分散体、聚氨酯水性分散体、聚氨酯-聚丙烯酸酯水性分散体、聚丙烯酸酯水性分散体、聚醚水性分散体、聚酯-聚丙烯酸酯水性分散体、醇酸树脂水性分散体、聚酰胺/酰亚胺水性分散体或聚环氧化物水性分散体。

[0028] 所述涂料组合物形成的涂层的水蒸气透过率优选 $5000-25000\text{g}/\text{m}^2/24\text{h}$ ，最优选 $10000-20000\text{g}/\text{m}^2/24\text{h}$ ，静水压不小于 7000mm 。

[0029] 根据本发明的一个实施例，将本发明所提供的聚氨酯水性分散体用于制备涂覆产品的用途。

[0030] 根据本发明的一个实施例，本发明所提供的涂覆产品，其包含基材以及涂布于基材上的包含本发明所提供的聚氨酯水性分散体的涂料组合物。

[0031] 所述基材选自木材、塑料、金属、玻璃、织物、皮革、纸张、玻璃纤维、聚合物纤维或石墨纤维，优选织物。

[0032] 所述织物优选羊毛织物、棉织物、合成织物。

[0033] 根据本发明的一个实施例，本发明所提供的制造涂覆产品的方法，将包含本发明所提供的聚氨酯水性分散体的涂料组合物涂布到基材上。

[0034] 所述涂布可以是喷涂例如气压喷涂、无气喷涂或静电喷涂，也可以是涂抹、辊涂、浸涂、注射、印刷或刀涂。

[0035] 为了得到透湿性良好的涂层，形成涂层的聚氨酯水性分散体通常包含大量的亲水基团。然而，大量的亲水基团会导致聚氨酯水性分散体的粘度非常高，固含量低，聚氨酯水性分散体形成的涂层变薄，防水性下降。为了保证聚氨酯水性分散体粘度不过高，需要控制聚氨酯水性分散体中的亲水基团含量在合适的范围内。

[0036] 本发明通过在聚氨酯水性分散体中引入适当量的多官能聚醚多元醇，尤其是官能度为六的具有星形结构的聚醚多元醇，使聚氨酯水性分散体既能包含大量的亲水基团，又不会使聚氨酯水性分散体的粘度过高。一方面保证了聚氨酯聚合物在水中的分散性。另一方面，聚氨酯水性分散体的粘度低，固含量高，保证了聚氨酯水性分散体形成的涂层的厚度，保证了涂层的防水性。再一方面，通过增加聚氨酯水性分散体中的亲水基团，增加了聚氨酯水性分散体形成的涂层中的湿气通道，提高了涂层的透湿性。此外，聚氨酯水性分散体中增加的亲水基团还可以作为可交联基团，发生交联反应，从而提高聚氨酯水性分散体的交联性，提高聚氨酯水性分散体形成的涂层的交联密度和强度。这样，一方面提高涂层的防水性，另一方面提高涂层在基材表面的附着力和稳定性，提高涂层的耐水洗性。

[0037] 因此，本发明实际提供了一种分散性良好，并且能够兼具防水、透湿和耐水洗性的聚氨酯水性分散体。

具体实施方式

[0038] 本发明提供一种聚氨酯水性分散体，包含一聚氨酯聚合物，所述聚氨酯聚合物通过包含聚氨酯预聚物A) 和异氰酸酯反应性组分B) 的反应混合物的反应获得，所述聚氨酯预

聚物A) 通过包含下列组分的反应获得:

[0039] A1) 多异氰酸酯, 所述多异氰酸酯的官能度不小于2; 和

[0040] A2) 多官能聚醚多元醇, 所述多官能聚醚多元醇的官能度为不小于3, 所述多官能聚醚多元醇的量为1-30重量%, 以所述反应混合物的量为100重量%计。本发明还提供了制备该聚氨酯水性分散体的方法, 包含该聚氨酯水性分散体的涂料组合物, 将该涂料组合物涂布到基材上得到的涂覆产品及制造涂覆产品的方法。

[0041] 本发明所述的聚氨酯水性分散体的固含量可以是20-70重量%, 优选25-60重量%, 进一步优选30-50重量%, 最优选30-35重量%。

[0042] 所述聚氨酯水性分散体的粘度优选低于3000mPa.s, 最优选低于1000mPa.s。

[0043] 所述聚氨酯水性分散体的pH值优选小于9.0, 进一步优选小于7.5, 最优选小于7.2。

[0044] 所述组分A1) 的量可以是5-70重量%, 优选5-40重量%, 进一步优选5-35重量%, 最优选10-30重量%, 以所述反应混合物的量为100重量%计。

[0045] 所述组分A2) 的量优选1-15重量%, 进一步优选1-12重量%, 最优选1.5-10重量%, 以所述反应混合物的量为100重量%计。

[0046] 所述异氰酸酯反应性组分B) 的量可以是0.1-65重量%, 优选0.1-25重量%, 进一步优选0.1-15重量%, 最优选0.1-13.5重量%, 以所述反应混合物的量为100重量%计。

[0047] 所述聚氨酯预聚物A) 的反应组分可以进一步包含组分A3), 所述组分A3) 选自不同于所述多官能聚醚多元醇的聚合物多元醇。所述组分A3) 的量可以是55-90重量%, 优选60-90重量%, 最优选65-85重量%, 以所述反应混合物的量为100重量%计。

[0048] 所述聚氨酯预聚物A) 的反应组分可以进一步包含组分A4), 所述组分A4) 可以是具有32-400g/mol分子量的羟基官能化合物。

[0049] 所述聚氨酯预聚物A) 的反应组分可以进一步包含组分A5), 所述组分A5) 可以是异氰酸酯反应性的阴离子亲水剂或潜在阴离子亲水剂。

[0050] 所述聚氨酯预聚物A) 和异氰酸酯反应性组分B) 的反应混合物可以进一步包含分子量为32-400g/mol的氨基官能的化合物C)。

[0051] 本发明所述的聚氨酯水性分散体, 包含一聚氨酯聚合物, 所述聚氨酯聚合物优选通过包含聚氨酯预聚物A) 和异氰酸酯反应性组分B) 的反应混合物的反应获得:

[0052] 包含下列组分制备的聚氨酯预聚物A):

[0053] A1) 多异氰酸酯, 所述多异氰酸酯的官能度不小于2;

[0054] A2) 多官能聚醚多元醇, 所述多官能聚醚多元醇的官能度为不小于3, 所述多官能聚醚多元醇的量为1-30重量%, 以所述反应混合物的量为100重量%计;

[0055] A3) 可选的不同于所述多官能聚醚多元醇的聚合物多元醇;

[0056] A4) 可选的具有32-400g/mol分子量的羟基官能化合物; 和

[0057] A5) 可选的异氰酸酯反应性的阴离子亲水剂或潜在阴离子亲水剂,

[0058] 所述聚氨酯预聚物A) 的全部或部分游离异氰酸酯基团(NCO) 与以下物质反应进行链增长:

[0059] B) 异氰酸酯反应性组分, 优选阴离子亲水剂或潜在阴离子亲水剂, 和

[0060] C) 可选的分子量为32-400g/mol的氨基官能的化合物。

- [0061] 在一个聚氨酯水性分散体制备的优选实施方案中,所述反应混合物包含:
- [0062] 5-40重量%的组分A1),
- [0063] 1-15重量%的A2),
- [0064] 55-90重量%的A3),
- [0065] 0.5-20重量%的组分A4)和C),
- [0066] 0.1-25重量%的组分A5)和B),其中使用0.1-5重量%的来自A5)和/或B)的阴离子亲水剂或潜在阴离子亲水剂,
- [0067] 上述组分的量都以所述反应混合物的量为100重量%计。
- [0068] 在另一个聚氨酯水性分散体制备的优选实施方案中,所述反应混合物包含:
- [0069] 5-35重量%的组分A1),
- [0070] 1-12重量%的A2),
- [0071] 60-90重量%的A3)
- [0072] 0.5-15重量%的组分A4)和C),
- [0073] 0.1-15重量%的组分A5)和B),其中使用0.2-4重量%的来自A5)和/或B)的阴离子亲水剂或潜在阴离子亲水剂,
- [0074] 上述组分的量都以所述反应混合物的量为100重量%计。
- [0075] 在又一个聚氨酯水性分散体制备的优选实施方案中,所述反应混合物包含:
- [0076] 10-30重量%的组分A1),
- [0077] 1.5-10重量%的A2),
- [0078] 65-85重量%的A3),
- [0079] 0.5-14重量%的组分A4)和C),
- [0080] 0.1-13.5重量%的组分A5)和B),其中使用0.5-3.0重量%的来自A5)和/或B)的阴离子亲水剂或潜在阴离子亲水剂,
- [0081] 上述组分的量都以所述反应混合物的量为100重量%计。
- [0082] 所述聚氨酯预聚物A)的异氰酸酯基团与所述异氰酸酯反应性组分B)的异氰酸酯反应性基团的摩尔比可以是1.05-3.5,优选1.2-3.0,最优选1.3-2.5。
- [0083] 聚氨酯预聚物A)
- [0084] 组分A1)多异氰酸酯
- [0085] 所述多异氰酸酯的官能度优选2-4。
- [0086] 所述多异氰酸酯优选自脂肪族多异氰酸酯和/或脂环族多异氰酸酯,进一步优选脂环族多异氰酸酯。
- [0087] 所述脂环族多异氰酸酯的量优选不少于25重量%,以组分A1)的量为100重量%计。
- [0088] 所述脂环族多异氰酸酯的量进一步优选不少于50重量%,以组分A1)的量为100重量%计。
- [0089] 所述多异氰酸酯最优选脂环族多异氰酸酯和脂肪族多异氰酸酯的组合、脂环族多异氰酸酯和芳香族多异氰酸酯的组合或脂环族多异氰酸酯、脂肪族多异氰酸酯和芳香族多异氰酸酯的组合。
- [0090] 所述脂肪族多异氰酸酯选自六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、2,2-二甲基戊二异氰酸

酯、2,2,4-三甲基己二异氰酸酯、丁烯二异氰酸酯、1,3-丁二烯-1,4-二异氰酸酯、2,4,4-三甲基1,6-己二异氰酸酯、1,6,11-十一烷三异氰酸酯、1,3,6-六亚甲基三异氰酸酯、1,8-二异氰酸酯基-4-异氰酸甲酯基辛烷、双(异氰酸乙酯基)碳酸酯、双(异氰酸乙酯基)醚、赖氨酸甲酯二异氰酸酯和赖氨酸三异氰酸酯中的一种或多种。

[0091] 所述脂肪族多异氰酸酯优选六亚甲基二异氰酸酯(HDI)。

[0092] 所述脂环族多异氰酸酯选自异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、异构的双(4,4'-异氰酸基环己基)甲烷或它们的任意异构体含量的混合物、1,4-亚环己基二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸基甲基)苯(XDI)、1,3-和/或1,4-双(2-异氰酸基丙-2-基)-苯(TMxDI)、降冰片烷二异氰酸酯(NBDI)、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯(H₆XDI)、1,4-环己基二异氰酸酯(H₆PPDI)、1,5-戊二异氰酸酯(PDI)和二环己基甲烷二异氰酸酯中的一种或多种。

[0093] 所述脂环族多异氰酸酯优选包含至少二个脂环。

[0094] 所述脂环族多异氰酸酯最优选二环己基甲烷二异氰酸酯。

[0095] 所述芳香族多异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯(TDI)、2,4-和/或2,6-甲代亚苯基二异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯、二苯基甲烷-2,2'-和/或-2,4'-和/或4,4'-二异氰酸酯(MDI)、氢化甲苯二异氰酸酯(H₆TDI)和1,4-亚苯基二异氰酸酯中的一种或多种。

[0096] 所述芳香族多异氰酸酯优选甲苯二异氰酸酯(TDI)和二苯基甲烷-2,2'-和/或-2,4'-和/或4,4'-二异氰酸酯(MDI)中的一种或多种。

[0097] 所述多异氰酸酯也可以是具有脲二酮、异氰脲酸酯、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、亚氨基-噁二嗪二酮和/或噁二嗪三酮结构的改性多异氰酸酯。

[0098] 所述多异氰酸酯还可以是未改性的多异氰酸酯,例如4-异氰酸基甲基辛烷1,8-二异氰酸酯(壬烷三异氰酸酯)或三苯基甲烷4,4',4''-三异氰酸酯。

[0099] 组分A2)多官能聚醚多元醇

[0100] 所述多官能聚醚多元醇的数均分子量可以是500-12000g/mol,优选500-6000g/mol,采用凝胶渗透色谱法以四氢呋喃为流动相,对照聚苯乙烯标样在23℃下测定。

[0101] 所述多官能聚醚多元醇的官能度优选3-8,进一步优选3-6,最优选6。

[0102] 所述多官能聚醚多元醇的量优选1-15重量%,进一步优选1-12重量%,最优选1-10重量%,以反应混合物的量为100重量%计。

[0103] 所述多官能聚醚多元醇优选通过包含环氧乙烷和引发剂的反应获得。所述多官能聚醚多元醇的制备方法参见CN104004176A。

[0104] 所述制备多官能聚醚多元醇的反应温度可以是70-170℃,优选100-160℃。

[0105] 所述制备多官能聚醚多元醇的反应优选不使用溶剂或其他助剂。

[0106] 本发明的不使用溶剂或其他助剂应该被理解为不是有意的引入溶剂或助剂,对于所述环氧乙烷和/或引发剂的制备过程中残留的微量溶剂或助剂不认为是使用溶剂或助剂。

[0107] 所述引发剂在室温下通常是固体,为了促进制备多官能聚醚多元醇的反应,所述引发剂也可以以水溶液形式使用。可以在环氧乙烷加成开始之前或在环氧乙烷加成结束后脱水,脱水的方法可以是汽提。

[0108] 所述制备多官能聚醚多元醇的反应可以进一步包含催化剂。

[0109] 所述催化剂的量可以为0.004-1.0重量%,优选0.02-1.0重量%,以反应产物的量

为100重量%计。

[0110] 所述催化剂选自碱性催化剂例如碱金属氢化物、碱金属羧酸盐、碱金属氢氧化物、碱金属醇盐和胺中的一种或多种。

[0111] 所述碱金属羧酸盐优选单官能的碱金属羧酸盐。

[0112] 所述碱金属氢氧化物优选氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化铯中的一种或多种，最优选氢氧化钾。

[0113] 所述碱金属醇盐优选单官能醇的碱金属醇盐。

[0114] 所述胺优选N,N-二甲基苄基胺、二甲基氨基丙醇、N-甲基二乙醇胺、三甲基胺、三乙胺、N,N-二甲基环己基胺、N-甲基吡咯烷、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、二氮杂双环[2,2,2]辛烷、1,4-二甲基哌嗪、N-甲基吗啉、未取代的咪唑和烷基取代的咪唑衍生物中的一种或多种。

[0115] 所述胺进一步优选咪唑和/或烷基取代的咪唑衍生物。

[0116] 所述烷基取代的咪唑衍生物优选N-甲基咪唑。

[0117] 所述环氧乙烷的量优选使所述多官能聚醚多元醇的氧乙烯基团含量为18-100重量%，进一步优选使所述多官能聚醚多元醇的氧乙烯基团含量为30-85重量%，以多官能聚醚多元醇的量为100重量%计。

[0118] 所述制备多官能聚醚多元醇的反应可以进一步包含不同于环氧乙烷的环氧烷。

[0119] 所述不同于环氧乙烷的环氧烷选自环氧丙烷、1-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、2-甲基-1,2-环氧丙烷(环氧异丁烷)、1-环氧戊烷、2,3-环氧戊烷、2-甲基-1,2-环氧丁烷、3-甲基-1,2-环氧丁烷、1-环氧己烷、2,3-环氧己烷、3,4-环氧己烷、2-甲基-1,2-环氧戊烷、4-甲基-1,2-环氧戊烷、2-乙基-1,2-环氧丁烷、1-环氧庚烷、1-环氧辛烷、1-环氧壬烷、1-环氧癸烷、1-环氧十一烷、1-环氧十二烷、4-甲基-1,2-环氧戊烷、一氧化丁二烯、一氧化异戊二烯、环氧环戊烷、环氧环己烷、环氧环庚烷、环氧环辛烷、氧化苯乙烯、氧化甲基苯乙烯和环氧蒎烷中的一种或多种。最优选环氧丙烷和/或环氧丁烷。

[0120] 所述引发剂可以是熔点不低于40℃的引发剂。所述熔点不低于40℃的引发剂优选自单糖、寡糖、多糖、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、山梨糖醇、1,12-十二烷二醇、1,2-癸二醇、1,10-癸二醇、环状多元醇、芳族羟基化合物、聚胺、具有羧酸基团的化合物和具有羟基和羧酸基团的化合物中的一种或多种。

[0121] 所述环状多元醇优选自肌醇。

[0122] 所述芳族羟基化合物优选自酚、氢醌、邻苯二酚、间苯二酚、1,3,5-三羟基苯、双酚A、双酚F、甲醛和酚或三聚氰胺或脲的含羟甲基的缩合产物、曼尼希碱和基于氢化淀粉水解产物的高官能度化合物中的一种或多种。

[0123] 所述聚胺优选自基于高官能度多环苯胺和甲醛的缩合产物和/或甲苯二胺的异构体。

[0124] 所述具有羧酸基团的化合物优选自丙二酸、戊二酸和己二酸中的一种或多种。

[0125] 所述具有羟基和羧酸基团的化合物优选自羟基苯甲酸的异构体、羟甲基苯甲酸的异构体、二羟基苯甲酸的异构体、三羟基苯甲酸的异构体、扁桃酸、苹果酸、柠檬酸、酒石酸和粘酸中的一种或多种。

[0126] 所用熔点不低于40℃的引发剂进一步优选季戊四醇、蔗糖、三羟甲基丙烷和山梨

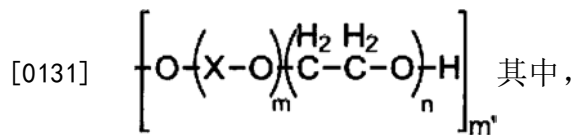
糖醇中一种或多种,最优选山梨糖醇。

[0127] 所述引发剂也可以是熔点低于40℃的引发剂。所述熔点低于40℃的引发剂选自甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、在室温下是液体的脂族单醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、乙二醇、二乙二醇、二丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、己二醇、戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、甘油、三乙醇胺和水中的一种或多种。

[0128] 所述熔点不低于40℃的引发剂还可以与熔点低于40℃的引发剂混合使用。

[0129] 当熔点不低于40℃的引发剂与熔点低于40℃的引发剂混合使用时,所述熔点不低于40℃的引发剂的量不少于70重量%,所述熔点低于40℃的引发剂的量不多于30重量%,以引发剂的量为100重量%计。

[0130] 所述多官能聚醚多元醇优选具有如下结构:



[0132] m是0-50,

[0133] n是1-50,

[0134] m'为不小于3,

[0135] X选自丙基、异丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、苯乙烯基、甲基苯乙烯基和蒎基中的一种或多种。

[0136] 所述m优选0-10,最优选1-3。

[0137] 所述n优选1-10,最优选7-10。

[0138] 所述m'优选3-8,进一步优选3-6,最优选6。

[0139] 所述X优选丙基和/或丁基。

[0140] 所述多官能聚醚多元醇优选官能度为6的具有星形结构的多元醇。

[0141] 所述多官能聚醚多元醇最优选官能度为6的聚氧乙烯多元醇和/或聚氧丙烯多元醇。

[0142] 组分A3) 不同于所述多官能聚醚多元醇的聚合物多元醇

[0143] 所述组分A3) 不同于所述多官能聚醚多元醇的聚合物多元醇可以是聚氨酯水性分散体制备中常用的聚酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚氨酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯聚丙烯酸酯多元醇、聚氨酯聚丙烯酸酯多元醇、聚氨酯聚酯多元醇、聚氨酯聚醚多元醇、聚碳酸酯聚醚多元醇、聚氨酯聚碳酸酯多元醇和聚酯聚碳酸酯多元醇中的一种或多种。

[0144] 所述组分A3) 不同于所述多官能聚醚多元醇的聚合物多元醇优选聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇和低官能聚醚多元醇中的一种或多种。

[0145] 所述组分A3) 不同于所述多官能聚醚多元醇的聚合物多元醇最优选聚碳酸酯多元醇和/或聚酯多元醇。

[0146] 聚碳酸酯多元醇

[0147] 所述多官能聚醚多元醇与聚碳酸酯多元醇的重量比可以是1:4-1:10,优选1:4-1:6。

[0148] 所述聚碳酸酯多元醇的数均分子量可以是400-8000g/mol,优选600-3000g/mol。

[0149] 所述聚碳酸酯多元醇选自含羟基的聚碳酸酯,优选聚碳酸酯二醇。

[0150] 所述聚碳酸酯二醇可以通过碳酸衍生物例如碳酸二苯酯或碳酸二甲酯和多元醇优选二醇获得。

[0151] 所述二醇可以是乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、1,3-和1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,4-双羟甲基环己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、二丙二醇、聚丙二醇类、二丁二醇、聚丁二醇类、双酚A或内酯改性的上述类型的二醇。

[0152] 所述二醇优选包含40-100重量%的己二醇。所述己二醇优选1,6-己二醇和/或己二醇衍生物。所述1,6-己二醇衍生物除OH端基外还包含酯或醚基团,可以通过己二醇与等量或过量己内酯获得或通过己二醇自醚化产生二-或三-己二醇而获得。

[0153] 聚酯多元醇

[0154] 所述多官能聚醚多元醇与聚酯多元醇的重量比可以是1:20-1:40,优选1:30-1:40。

[0155] 所述聚酯多元醇可以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;和低分子量多元醇,以及可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。

[0156] 所述低分子量多元醇可以是直链低分子量多元醇和/或支链低分子量二元醇。

[0157] 所述直链低分子量多元醇选自1,2-乙二醇(甘醇)、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇和1,3-丁二醇中的一种或多种。优选1,3-和1,4-丁二醇、1,6-己二醇和1,8-辛二醇中的一种或多种。

[0158] 所述支链低分子量多元醇选自新戊二醇、1,2-丙二醇、2-甲基-1,2-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、内消旋-2,3-丁二醇、2,3-二甲基-2,3-丁二醇、1,2-戊二醇、2,3-戊二醇、2,4-戊二醇、1,4-戊二醇、2,2,4-二甲基-1,3-戊二醇、1,3-己二醇、1,4-己二醇、1,5-己二醇、2,5-己二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、1,3-环丁二醇、2,2,4,4-四甲基环丁二醇、1,2-环戊二醇、1,3-环戊二醇、1,3-二甲基-1,3-环戊二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,4-环己二醇和1,4-二羟甲基环己烷中的一种或多种。优选新戊二醇、甲基-1,3-丙二醇和2,2,4-二甲基-1,3-戊二醇中的一种或多种。

[0159] 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上而获得。所述 ϵ -己内酯优选 ϵ -己内酯的聚合物。

[0160] 低官能聚醚多元醇

[0161] 术语低官能聚醚多元醇一般应当理解是指官能度不超过2的聚醚多元醇。

[0162] 所述低官能聚醚多元醇的羟值可以是50-700mgKOH/g,优选100-600mgKOH/g。

[0163] 所述低官能聚醚多元醇的数均分子量可以是400-4000g/mol,优选400-3500g/mol,采用凝胶渗透色谱法以四氢呋喃为流动相,对照聚苯乙烯标样在23°C下测定。

[0164] 所述低官能聚醚多元醇选自环氧烷的加聚产物、多元醇或多元醇混合物的缩合产

物或多官能醇、胺和氨基醇的烷氧化产物。

[0165] 所述环氧烷的加聚产物优选环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、四氢呋喃、氯化苯乙烯或表氯醇的加聚产物,以及他们的混合加成产物和接枝产物。

[0166] 当所述低官能聚醚多元醇的官能度为2时,所述低官能聚醚多元醇聚醚多元醇可以是羟基官能起始分子例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、己二醇、二甘醇、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、山梨糖醇或它们的混合物与环氧丙烷或环氧丁烷的烷氧化产物。

[0167] 所述官能度为2的低官能聚醚多元醇优选是水溶性的。

[0168] 当所述低官能聚醚多元醇的官能度为1时,所述聚醚多元醇优选非离子型亲水单官能聚醚多元醇。

[0169] 所述非离子型亲水单官能聚醚多元醇选自单官能的烷氧基聚乙烯多元醇例如聚乙二醇单甲醚、单官能的单烷基醚聚醚多元醇或单官能的聚醚胺。

[0170] 所述聚乙二醇单甲醚可以是MPEG **Carbowax[®]2000**或Methoxy PEG-40,数均分子量为1800-2200g/mol,购自陶氏化学公司。

[0171] 所述单官能的单烷基醚聚醚多元醇可以是LB25,由包含丁醇、环氧乙烷和环氧丙烷的组分获得,数均分子量为2250g/mol,购自科思创股份有限公司。

[0172] 所述单官能的聚醚胺可以是**Jeffamine[®]M1000**或**Jeffamine[®]M2070**,都购自亨斯曼公司。

[0173] 所述非离子型亲水单官能聚醚多元醇进一步优选MPEG**Carbowax[®]2000**、LB25或**Jeffamine[®]M2070**,最优选MPEG**Carbowax[®]2000**或LB25。

[0174] 聚碳酸酯聚醚多元醇

[0175] 所述聚碳酸酯聚醚多元醇可以是基于碳酸二甲酯和己二醇和/或丁二醇和/或 ϵ -己内酯的多元醇,优选基于碳酸二甲酯和己二醇和/或 ϵ -己内酯的多元醇。

[0176] 组分A4) 具有32-400g/mol分子量的羟基官能化合物

[0177] 所述羟基官能化合物可以是具有最多20个碳原子的多元醇例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,6-己二醇、新戊二醇、氢醌二羟乙基醚、双酚A(2,2-双(4-羟苯基)丙烷)、氢化双酚A(2,2-双(4-羟基环己基)丙烷)、三羟甲基丙烷、甘油和季戊四醇中的一种或多种。

[0178] 所述羟基官能化合物也可以是酯二醇例如 α -羟基丁基- ϵ -羟基己酸酯、 ω -羟基己基- γ -羟基丁酸酯、己二酸- β -羟乙基酯或对苯二甲酸- β -羟乙基酯中的一种或多种。

[0179] 所述羟基官能化合物还可以是单官能的或异氰酸酯反应性的含羟基官能的化合物。所述单官能的或异氰酸酯反应性的含羟基官能的化合物可以是乙醇、正丁醇、乙二醇单丁基醚、二乙二醇单甲基醚、乙二醇单丁基醚、二乙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚、二丙二醇单甲基醚、三丙二醇单甲基醚、二丙二醇单丙基醚、丙二醇单丁基醚、二丙二醇单丁基醚、三丙二醇单丁基醚、2-乙基己醇、1-辛醇、1-十二烷醇、1-十六烷醇、1,6-己二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇和三羟甲基丙烷中的一种或多种,优选1,6-己二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇和三羟甲基丙烷中的一种或多种。

[0180] 组分A5) 异氰酸酯反应性的阴离子亲水剂或潜在阴离子亲水剂

[0181] 所述异氰酸酯反应性的阴离子亲水剂或潜在阴离子亲水剂含有至少一个异氰酸

酯反应性基团如羟基,和至少一个官能团例如 $-\text{COO}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 、 $-\text{PO}(\text{O}^-\text{M}^+)_2$ 的化合物,其中 M^+ 可以是金属阳离子、 H^+ 、 NH_4^+ 、 NHR^{3+} ,其中R可以是 C_1 - C_{12} 烷基、 C_5 - C_6 环烷基和/或 C_2 - C_4 羟基烷基。所述官能团在与水性介质相互作用时进入依赖pH的解离平衡并可由此带负电荷或中性电荷。

[0182] 所述异氰酸酯反应性的阴离子亲水剂或潜在阴离子亲水剂优选单和二羟基羧酸、单和二羟基磺酸、单和二羟基磷酸,及它们的盐。进一步优选含有羧酸根或羧酸基团和/或磺酸根基团。

[0183] 异氰酸酯反应性组分B)

[0184] 所述异氰酸酯反应性组分B)可以与所述聚氨酯预聚物A)的全部或部分游离异氰酸酯基团(NCO)反应进行链增长。

[0185] 所述异氰酸酯反应性组分B)可以是氨基官能度不小于1的氨基化合物,优选1-3,最优选2。

[0186] 所述氨基化合物的量可以是0.1-10重量%,以所述反应混合物的量为100重量%计。

[0187] 所述异氰酸酯反应性组分B)可以是阴离子亲水剂或潜在阴离子亲水剂。

[0188] 所述异氰酸酯反应性组分B)优选包含硫、铵、磷、羧酸盐、磺酸盐、膦酸盐基团或可以通过成盐被转化成前述基团的基团的化合物。优选合适的异氰酸酯反应性基团是羟基和/或胺基。

[0189] 所述异氰酸酯反应性组分B)选自单-和二羟基羧酸、单-和二氨基羧酸、单-和二羟基磺酸、单-和二氨基磺酸和单-和二羟基磷酸或单-和二氨基磷酸和它们的盐。例如二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、羟基戊酸、N-(2-氨基乙基)-β-丙氨酸、2-(2-氨基乙基氨基)乙烷磺酸、乙二胺-丙基-或-丁基磺酸、1,2-或1,3-丙二胺-β-乙基磺酸、苹果酸、柠檬酸、乙醇酸、乳酸、甘氨酸、丙氨酸、牛磺酸、赖氨酸、3,5-二氨基苯甲酸、IPDI和丙烯酸的加成物(参见EP-A0916647实施例1)和其碱金属盐和/或铵盐、亚硫酸氢钠在丁-2-烯-1,4-二醇上的加成物、聚醚磺酸盐或2-丁二醇和 NaHSO_3 的丙氧基化的加成物。

[0190] 所述异氰酸酯反应性组分B)优选单-和二羟基羧酸、单-和二氨基羧酸、单-和二羟基磺酸、单-和二氨基磺酸和它们的盐中的一种或多种。最优选具有1.9-2.1官能度并且包含磺酸盐基团作为离子或潜在的离子基团的盐例如N-(2-氨基乙基)-丙氨酸的盐、2-(2-氨基乙基氨基)乙烷磺酸的盐或IPDI和丙烯酸的加成物的盐。

[0191] 分子量为32-400g/mol的氨基官能的化合物C)

[0192] 所述组分C)分子量为32-400g/mol的氨基官能的化合物选自乙二胺、1,2-和1,3-1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、异氟尔酮二胺、2,2,4-和2,4,4-三甲基六亚甲基二胺的异构体混合物、8-甲基五亚甲基二胺、二亚乙基三胺、1,3-和1,4-二甲苯二胺、a,a',a'-四甲基-1,3-和-1,4-二甲苯二胺、4,4-二氨基二环己基甲烷和二甲基乙二胺中的一种或多种。

[0193] 组分C)分子量为32-400g/mol的氨基官能的化合物通常用作链终止剂。

[0194] 中和剂

[0195] 所述反应混合物可以进一步包含中和剂。

[0196] 所述中和剂可以是氨、碳酸铵、碳酸氢盐、三甲胺、三乙胺、三丁胺、二异丙基乙基

胺、二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺、三乙醇胺、氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾或碳酸钠。优选三乙胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺、氢氧化钠、氢氧化钾、二异丙基乙基胺、硫酸二甲醚或琥珀酸。最优选氢氧化钠或氢氧化钾。

[0197] 聚氨酯水性分散体的制备方法

[0198] 根据本发明的一个优选实施例,用于制备本发明所提供的聚氨酯水性分散体的方法,包含以下步骤:

[0199] a. 使包含组分A1)、组分A2)、可选的组分A3)、可选的组分A4) 和可选的组分A5) 的反应获得聚氨酯预聚物A);

[0200] b. 使所述聚氨酯预聚物A)、异氰酸酯反应性组分B) 和可选的分子量为32-400g/mol的氨基官能的化合物C) 反应获得聚氨酯聚合物;和

[0201] c. 在步骤b之前、期间或者之后引入水获得所述聚氨酯水性分散体。

[0202] 所述步骤c, 优选在步骤b之后引入水获得所述聚氨酯水性分散体。

[0203] 所述聚氨酯水性分散体可以采用预聚物混合法、丙酮法或熔体分散法制备, 优选使用丙酮法制备。

[0204] 所述丙酮法通常首先引入所有或部分的组分A1) -A5) 制备聚氨酯预聚物, 并可选地用可与水混溶但对异氰酸酯基团呈惰性的溶剂稀释, 并加热至50-120°C。

[0205] 为了加速步骤a的反应速度, 可以使用聚氨酯预聚物制备中常用的催化剂, 例如二月桂酸二丁基锡。

[0206] 所述溶剂可以是常规的酮基官能的脂族溶剂例如丙酮、2-丁酮。溶剂可以只在制备开始时添加, 也可以根据需要在制备过程中再加入一部分。

[0207] 所述溶剂也可以是二甲苯、甲苯、环己烷、乙酸丁酯、乙酸甲氧基丙酯、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、含有醚或酯单元的溶剂。

[0208] 随后计量加入在反应开始时未加入的任何A1) -A5) 组分。

[0209] 组分A1) -A5) 部分或完全转化为异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物, 优选完全转化。

[0210] 所述聚氨酯预聚物可以是固体状态或液体状态。

[0211] 如果获得的聚氨酯预聚物尚未溶解或仅部分溶解, 那么所述聚氨酯预聚物进一步借助脂族酮如丙酮或2-丁酮溶解。

[0212] 所述聚氨酯预聚物A) 中存在的任何潜在的离子基团通过与中和剂部分或完全反应转化成离子形式。所述中和的程度可以是50-125mol%, 优选70-100mol%。

[0213] 如果分散用水中已经含有中和剂, 那么中和也可以和分散同时进行。

[0214] 步骤b中, 使组分B) 和可选的组分C) 与步骤a获得的聚氨酯预聚物的残留异氰酸酯基团部分反应或完全反应进行链增长。所述链增长的程度, 即用于链增长的化合物的异氰酸酯反应性基团与聚氨酯预聚物的游离异氰酸酯基团(NCO) 基团的当量比可以是40-100mol%, 优选50-100mol%。

[0215] 组分B) 和组分C) 可任选地以水稀释或溶剂稀释的形式单独或混合使用, 添加顺序可以是任意顺序。

[0216] 所述水或溶剂的含量优选70-95重量%。

[0217] 所述步骤c可以使用强剪切例如强力搅拌。

[0218] 存在于聚氨酯水性分散体中的溶剂可以通过蒸馏除去。所述溶剂可以在步骤b或

步骤c过程中移除。

[0219] 所述聚氨酯水性分散体中残留的有机溶剂的量优选低于1.0重量%，基于聚氨酯水性分散体的量为100重量%计。

[0220] 制造涂覆产品的方法

[0221] 所述包含聚氨酯水性分散体的涂料组合物涂布到基材上可以进行多次，每次涂布的包含聚氨酯水性分散体的涂料组合物可以是相同的，也可以是不同的。

[0222] 根据本发明的一个实施例，在基材上涂布一包含聚氨酯水性分散体的涂料组合物，所述水性分散体通过包含聚氨酯预聚物A)和异氰酸酯反应性组分B)的反应混合物的反应获得，所述聚氨酯预聚物A)通过包含下列组分的反应获得：

[0223] A1) 官能度不小于2的多异氰酸酯，所述多异氰酸酯包含脂环族多异氰酸酯；

[0224] A2) 多官能聚醚多元醇，所述多官能聚醚多元醇的官能度为3-8，所述多官能聚醚多元醇的量为1-30重量%，以所述反应混合物的量为100重量%计；和

[0225] A3) 聚碳酸酯多元醇和聚酯多元醇。

[0226] 在上述聚氨酯水性分散体形成的涂层表面再涂布包含聚氨酯水性分散体的涂料组合物，所述水性分散体通过包含聚氨酯预聚物A)和异氰酸酯反应性组分B)的反应混合物的反应获得，所述聚氨酯预聚物A)通过包含下列组分的反应获得：

[0227] A1) 官能度不小于2的多异氰酸酯，所述所述多异氰酸酯包含脂环族多异氰酸酯；

[0228] A2) 多官能聚醚多元醇，所述多官能聚醚多元醇的官能度为3-8，所述多官能聚醚多元醇的量为1-30重量%，以所述反应混合物的量为100重量%计；和

[0229] A3) 聚酯多元醇。

[0230] 所述制造涂覆产品的方法，可以进一步包含将基材进行干燥。

[0231] 所述干燥优选首先在不高于100℃的温度下进行，随后将干燥温度升高至100℃以上。

[0232] 实施例

[0233] 本发明中所有百分比均为重量百分比，另有说明的除外。

[0234] 本发明的分析测量都在23℃下进行，另有说明的除外。

[0235] 本发明的数均分子量采用凝胶渗透色谱法以四氢呋喃为流动相，对照聚苯乙烯标样在23℃下测定。

[0236] 聚氨酯水性分散体的固体含量使用Mettler Toledo公司的HS153水分测定仪根据DIN-EN ISO 3251进行。

[0237] 异氰酸酯基团(NCO)含量根据DIN-EN ISO 11909按体积测定。

[0238] 聚氨酯水性分散体的粒度在用去离子水稀释后使用激光光谱法(Malvern仪器公司的Zetasizer Nano ZS 3600激光粒度仪测量)测定。

[0239] 使用Brookfield公司的DV-II+Pro.旋转粘度计，根据DIN 53019在23℃下测量聚氨酯水性分散体的粘度。

[0240] 使用德国Sartorius公司的PB-10pH计在23℃下测量pH值。

[0241] 水蒸气透过率(WVTR)是指在一定的温度和相对湿度，一定的水蒸气压差和涂层厚度下，1m²的织物试样在24h内透过的水蒸气量，用单位g/m²/24h表示。使用英国公司British Textile Technology Group的水蒸气透过率测量仪，根据DS2109 TM1测量WVTR。

[0242] 静水压又称耐水压 (HSH), 是指单位面积织物能承受的水压强度, 单位mm。例如耐水压为5000mm表示单位面积织物最大可承受5m水压而不会发生渗漏。使用PFAFF公司的静水压测试仪, 根据DIN EN20811:1992在20℃下测量HSH。

[0243] 原料和试剂

[0244]

Desmodur®H	1, 6-六亚甲基二异氰酸酯, 购自科思创股份有限公司, 德国, 作为组分 A1) 的多异氰酸酯使用。
Desmodur®I	异佛尔酮二异氰酸酯, 购自科思创股份有限公司, 德国, 作为组分 A1) 的多异氰酸酯使用。
Desmodur®W	二环己基甲烷二异氰酸酯, 购自科思创股份有限公司, 德国, 作为组分 A1) 的多异氰酸酯使用。
Desmophen®3170	基于聚环氧丙烷和聚环氧乙烷的聚醚多元醇, 官能度为 6, 数均分子量 3300g/mol, 氧乙烯基团含量 81 重量%, 购自科思创股份有限公司, 德国, 作为组分 A2) 多官能聚醚多元醇。
Desmophen®41WB09	基于聚环氧丙烷和聚环氧乙烷的聚醚多元醇, 官能度为 3, 数均分子量 4550g/mol, 氧乙烯基团含量 71 重量%, 购自科思创股份有限公司, 德国, 作为组分 A2) 多官能聚醚多元醇。
Desmophen®PE170HN	聚酯多元醇, OH 值 66mg KOH/g, 数均分子量 1700g/mol, 购自科思创股份有限公司, 德国, 作为组分 A3) 不同于所述多官能聚醚多元醇的聚合物多元醇使用。
Desmophen®C2200	己二醇和碳酸二甲酯的聚碳酸酯多元醇, OH 值 56mg KOH/g, 数均分子量 2000g/mol, 购自科思创股份有限公司, 德国, 作为组分 A3) 不同于所述多官能聚醚多元醇的聚合物多元醇使用。

[0245]

Desmophen®L300	低官能聚醚多元醇，官能度为 2，数均分子量 2000g/mol，购自科思创股份有限公司，德国，作为组分 A3) 不同于多官能聚醚多元醇的聚合物多元醇使用。
Desmophen®3600	低官能聚醚多元醇，官能度为 2，数均分子量 2000g/mol，购自科思创股份有限公司，德国，作为组分 A3) 不同于多官能聚醚多元醇的聚合物多元醇使用。
Desmophen®LP112	聚氧化丙烯二醇，官能度为 2，数均分子量 1000g/mol，购自科思创股份有限公司，德国，作为组分 A3) 不同于多官能聚醚多元醇的聚合物多元醇使用。
LB25	基于环氧乙烷/环氧丙烷的单官能聚醚多元醇，数均分子量 2250g/mol，购自科思创股份有限公司，德国，作为组分 A3) 不同于所述多官能聚醚多元醇的聚合物多元醇使用。
DMPA	2, 2-二羟甲基丙酸，购自 Aldrich 化学试剂公司，德国，作为组分 A5) 异氰酸酯反应性的阴离子亲水剂或潜在阴离子亲水剂。
AAS	二氨基磺酸钠 $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ ，在水中 45% 的浓度，购自科思创股份有限公司，德国，作为组分 B) 异氰酸酯反应性组分使用。
KV1386	N-(2-氨基乙基)-B-丙氨酸单钠盐，购自科思创股份有限公司，德国，作为组分 B) 异氰酸酯反应性组分使用。
EDA	乙二胺，购自嘉兴金燕化工有限公司，中国，作为组分 C) 氨基官能的化合物使用。

	IPDA	异佛尔酮二胺，购自科思创股份有限公司，德国，作为组分 C) 氨基官能的化合物使用。
[0246]	Impranil®DLU	阴离子/非离子型脂肪族聚碳酸酯-聚醚聚氨酯分散体，固含量 60 重量%，购自科思创股份有限公司，德国，作为对比例的聚氨酯水性分散体。

[0247] 实施例1

[0248] 将371克Desmophen®PE170HN和7.5克Desmophen®3170加热到65℃，加入105.66克Desmodur®W得到混合物。在120℃下搅拌直至混合物的NCO实际值低于NCO理论值，得到聚氨酯预聚物。40℃下用860.8克丙酮溶解预聚物，然后计量加入61.7克AAS和168.94克水的溶液。搅拌15分钟后加入885.1克水分散，真空蒸馏除去溶剂后得到聚氨酯水性分散体。聚氨酯水性分散体的固含量33.14%，粒度108.3nm，粘度98mPa.s和pH值7.73。

[0249] 实施例2

[0250] 将168.2克Desmophen®C2200、19.2克Desmophen®L300、53.2克Desmophen®3600、77.6克LB25、5克DMPA和29.3克Desmophen®3170在100℃下加热1小时，随后冷却到75℃。加入54.3克Desmodur®W和34.8克Desmodur®H得到混合物，在100-110℃下搅拌直至混合物的NCO实际值低于NCO理论值，得到聚氨酯预聚物。80℃下用797.4克丙酮溶解预聚物，随后冷却到40℃。然后计量加入11.5克DEA (购自Aldrich化学试剂公司，德国)，3.3克EDA和108.3克水的溶液。在40℃下搅拌30分钟后加入972.8克水分散，真空蒸馏除去溶剂后得到聚氨酯水性分散体。聚氨酯水性分散体的固含量30.7%，粒度57.9nm，粘度926mPa.s和pH值5.9。

[0251] 实施例3

[0252] 将168.2克Desmophen®C2200、36.5克Desmophen®L300、53.2克Desmophen®3600、77.6克LB25、5克DMPA和22.3克Desmophen®3170在100℃下加热1小时，随后冷却到75℃。加入54.3克Desmodur®W和34.8克Desmodur®H得到混合物，在100-110℃下搅拌直至混合物的NCO实际值低于NCO理论值，得到聚氨酯预聚物。80℃下用785.7克丙酮溶解预聚物，随后冷却到40℃。然后计量加入11.5克DEA，3.3克EDA和108.3克水的溶液。在40℃下搅拌30分钟后加入957.4克水分散，真空蒸馏除去溶剂后得到聚氨酯水性分散体。聚氨酯水性分散体的固含量30.4%，粒度48.2nm，粘度250mPa.s和pH值5.9。

[0253] 实施例4

[0254] 将168.2克Desmophen®C2200、19.2克Desmophen®L300、40克Desmophen®3600、6.6克Desmophen®LP112、77.6克LB25、5克DMPA和22.3克Desmophen®3170在100℃下加热1小时，随后冷却到75℃。加入54.3克Desmodur®W和34.8克Desmodur®H得到混合物，在100-110℃下搅拌直至混合物的NCO实际值低于NCO理

论值,得到聚氨酯预聚物。80℃下用785.7克丙酮溶解预聚物,随后冷却到40℃。然后计量加入11.5克DEA,4.5克EDA和116.9克水的溶液。在40℃下搅拌30分钟后加入951.5克水分散,真空蒸馏除去溶剂后得到聚氨酯水性分散体。聚氨酯水性分散体的固含量30.5%,粒度84.9nm,粘度2467mPa.s和pH值5.8。

[0255] 实施例5

[0256] 将168.2克 **Desmophen®C2200**、19.2克 **Desmophen®L300**、53.2克 **Desmophen®3600**、77.6克LB25、5克DMPA和29.3克**Desmophen®3170**在100℃下加热1小时,随后冷却到75℃。加入108.5克**Desmodur®W**得到混合物,在100-110℃下搅拌直至混合物的NCO实际值低于NCO理论值,得到聚氨酯预聚物。80℃下用832克丙酮溶解预聚物,随后冷却到40℃。然后计量加入11.5克DEA,3.3克EDA和108.3克水的溶液。在40℃下搅拌30分钟后加入1018克水分散,真空蒸馏除去溶剂后得到聚氨酯水性分散体。聚氨酯水性分散体的固含量30.2%,粒度45.3nm,粘度69mPa.s,pH值6.1。

[0257] 实施例6

[0258] 将168.2克**Desmophen®C2200**、53.2克**Desmophen®3600**、77.6克LB25、5克DMPA和29.3克**Desmophen®3170**在100℃下加热1小时,随后冷却到75℃。加入27.13克**Desmodur®W**和52.18克**Desmodur®H**得到混合物,在100-110℃下搅拌直至混合物的NCO实际值低于NCO理论值,得到聚氨酯预聚物。80℃下用746克丙酮溶解预聚物,随后冷却到40℃。然后计量加入11.5克DEA,3.3克EDA和108.3克水的溶液。在40℃下搅拌30分钟后加入902.3克水分散,真空蒸馏除去溶剂后得到聚氨酯水性分散体。聚氨酯水性分散体的固含量30.3%,粒度84.2nm,粘度1552mPa.s和pH值6.1。

[0259] 实施例7

[0260] 将168.2克**Desmophen®C2200**、53.2克**Desmophen®3600**、77.6克LB25、5克DMPA和29.3克**Desmophen®3170**在100℃下加热1小时,随后冷却到75℃。加入54.3克**Desmodur®W**和34.8克**Desmodur®H**得到混合物,在100-110℃下搅拌直至混合物的NCO实际值低于NCO理论值,得到聚氨酯预聚物。80℃下用763克丙酮溶解预聚物,随后冷却到40℃。然后计量加入11.5克DEA,3.3克EDA和108.3克水的溶液。在40℃下搅拌30分钟后加入905.3克水分散,真空蒸馏除去溶剂后得到聚氨酯水性分散体。聚氨酯水性分散体的固含量30.7%,粒度131.2nm,粘度712mPa.s和pH值6.2。

[0261] 实施例8

[0262] 将168.2克**Desmophen®C2200**、53.2克**Desmophen®3600**、77.6克LB25、5克DMPA和29.3克**Desmophen®3170**在100℃下加热1小时,随后冷却到75℃。加入108.5克**Desmodur®W**得到混合物,在100-110℃下搅拌直至混合物的NCO实际值低于NCO理论值,得到聚氨酯预聚物。80℃下用797.9克丙酮溶解预聚物,随后冷却到40℃。然后计量加入11.5克DEA,3.3克EDA和108.3克水的溶液。在40℃下搅拌30分钟后加入973.5克水分散,真空蒸馏除去溶剂后得到聚氨酯水性分散体。聚氨酯水性分散体的固含量30.5%,粒度57.5nm,粘度68.8mPa.s和pH值6.1。

[0263] 实施例9

[0264] 将168.2克Desmophen®C2200、53.2克Desmophen®3600、77.6克LB25、5克DMPA和41.9克Desmophen®3170在100℃下加热1小时,随后冷却到75℃。加入27.13克Desmodur®W和52.18克Desmodur®H得到混合物,在100-110℃下搅拌直至混合物的NCO实际值低于NCO理论值,得到聚氨酯预聚物。80℃下用755克丙酮溶解预聚物,随后冷却到40℃。然后计量加入11.5克DEA,3.3克EDA和108.3克水的溶液。在40℃下搅拌30分钟后加入918克水分散,真空蒸馏除去溶剂后得到聚氨酯水性分散体。聚氨酯水性分散体的固含量30.4%,粒度108.9nm,粘度2315mPa.s,pH值6.1。

[0265] 实施例10

[0266] 将363.4克Desmophen®PE170HN和7.2克Desmophen®41WB09加热到65℃,加入105.66克Desmodur®W得到混合物。在120℃下搅拌直至混合物的NCO实际值低于NCO理论值,得到聚氨酯预聚物。40℃下用846.8克丙酮溶解预聚物,然后计量加入61.7克AAS和169.7克水的溶液。搅拌15分钟后加入722.1克水分散,真空蒸馏除去溶剂后得到聚氨酯水性分散体。聚氨酯水性分散体的固含量34.03%,粒度134.8nm,粘度2079mPa.s和pH值8.1。

[0267] 对比例1

[0268] 将595.0克Desmophen®PE170HN加热到65℃,加入164.3克Desmodur®W得到混合物。在120℃下搅拌直至混合物的NCO实际值低于NCO理论值,得到聚氨酯预聚物。40℃下用1349.98克丙酮溶解预聚物,然后计量加入96克AAS和168.9克水的溶液。搅拌15分钟后加入1404.5克水分散,真空蒸馏除去溶剂后得到聚氨酯水性分散体。聚氨酯水性分散体的固含量37.9%,粒度149nm,粘度421mPa.s和pH值9.45。

[0269] 对比例2

[0270] 将382.5克Desmophen®PE170HN加热到65℃,加入105.66克Desmodur®W得到混合物。在125-130℃下搅拌直至混合物的NCO实际值低于NCO理论值,得到聚氨酯预聚物。40℃下用867.8克丙酮溶解预聚物,然后计量加入61.7克AAS和111.86克水的溶液。搅拌15分钟后加入628.1克水分散,真空蒸馏除去溶剂后得到聚氨酯水性分散体。聚氨酯水性分散体的固含量41.57%,粒度107.6nm,粘度2851mPa.s和pH值8.54。

[0271] 对比例3

[0272] 将318.75克Desmophen®PE170HN加热到65℃,加入87.9克Desmodur®W得到混合物。在120℃下搅拌直至混合物的NCO实际值低于NCO理论值,得到聚氨酯预聚物。40℃下用722.9克丙酮溶解预聚物,然后计量加入32.9克AAS、1.6克EDA和102.1克水的溶液。搅拌15分钟后加入514.4克水分散,真空蒸馏除去溶剂后得到聚氨酯水性分散体。聚氨酯水性分散体的固含量40.0%,粒度116.2nm,粘度58mPa.s和pH值7.4。

[0273] 对比例4

[0274] 将382.5克Desmophen®PE170HN加热到65℃,加入105.66克Desmodur®W得到混合物。在125-130℃下搅拌直至混合物的NCO实际值低于NCO理论值,得到聚氨酯预聚物。40℃下用867.8克丙酮溶解预聚物,然后计量加入48克KV1386和144克水的溶液。搅拌15分钟后加入588.2克水分散,真空蒸馏除去溶剂后得到聚氨酯水性分散体。聚氨酯水性分散

体的固含量41.24%，粒度207.8nm，粘度28mPa.s和pH值7.75。

[0275] 对比例5

[0276] 将168.2克 **Desmophen®C2200**、38.35克 **Desmophen®L300**、53.2克 **Desmophen®3600**、77.6克LB25和5克DMPA加热到75℃。加入69.58克**Desmodur®H**得到混合物。在100℃下搅拌直至混合物的NCO实际值低于NCO理论值，得到聚氨酯预聚物。40℃下用732.37克丙酮溶解预聚物，然后计量加入11.5克DEA、3.28克EDA和108.3克水的溶液。搅拌30分钟后加入887.4克水分散，真空蒸馏除去溶剂后得到聚氨酯水性分散体。聚氨酯水性分散体的固含量31.1%，粒度344.1nm，粘度174mPa.s和pH值6.23。

[0277] 对比例6

[0278] 将168.2克 **Desmophen®C2200**、38.35克 **Desmophen®L300**、53.2克 **Desmophen®3600**、77.6克LB25和5克DMPA在100℃下加热1小时，随后冷却到75℃。加入54.3克**Desmodur®W**和34.8克**Desmodur®H**得到混合物。在100-110℃下搅拌直至混合物的NCO实际值低于NCO理论值，得到聚氨酯预聚物。80℃下用767克丙酮溶解预聚物，随后冷却到40℃。然后计量加入11.5克DEA、3.3克EDA和108.3克水的溶液。在40℃下搅拌30分钟后加入932.8克水分散，真空蒸馏除去溶剂后得到聚氨酯水性分散体。聚氨酯水性分散体的固含量30.3%，粒度55.1nm，粘度92mPa.s和pH值6.0。

[0279] 性能测试

[0280] 涂层的制备

[0281] 在由两个抛光辊组成的膜拉伸设备中(辊的间距可以精确地调节)，将隔离纸放在后辊前面。使用量隙规调节纸和前辊之间的间距。该间距对应于所得涂层的(湿)膜厚度，并可以依据每一次涂层所需的厚度进行调节。也可以多个涂层连续涂布。

[0282] 调节实施例和对比例得到的聚氨酯水性分散体的粘度为4500mPa.s(通过Borchi Ge1 ALA调节)，将聚氨酯水性分散体倒入纸与前辊之间的间隙内，垂直向下拉动隔离纸，在纸上形成涂层。如果需要涂布几个涂层，待一个涂层干燥后，在设备中重新插入隔离纸，再进行后一个涂层的涂布。

[0283] 透湿速率(WVTR)测试

[0284] 将500微米的湿涂层涂布到VEZ哑光类离型纸上，在50℃下将湿涂层干燥10分钟后，继续在150℃下干燥3分钟，测量涂层的水蒸气透过率(WVTR)值，结果见表1。

[0285] 静水压(HSH)测试

[0286] 根据DIN 53886制备强度为37.4g/cm²的涂层，将500微米的湿涂层涂布到VEZ哑光类离型纸上，在50℃下将湿涂层干燥10分钟后，继续在150℃下干燥3分钟。测试涂层的静水压值，结果见表1。

[0287] 表1本发明实施例和对比例形成的涂层的水蒸气透过率和静水压

	水蒸气透过率 (WVTR) (g/m ² /24h)	静水压 (HSH) (mm)
[0288] 对比例 1	16559	>4000
对比例 2	7230	>7000
对比例 3	4001	6500
对比例 4	9407	>7000
对比例 5	21723	3000
对比例 6	N/A	N/A
对比例 7 (Impranil®DLU)	1487	>7500
实施例 1	19090	>7000
[0289] 实施例 2	13261	>7000
实施例 3	12702	>7500
实施例 4	12468	>8000
实施例 5	18622	>7000
实施例 6	10533	>7000
实施例 7	11889	>7500

[0290] N/A: 由于涂层无法成膜, 无法得到水蒸气透过率或静水压值。

[0291] 水蒸气透过率越高, 说明防水透湿织物的透湿性越好。静水压值越高, 说明防水透湿织物的防水性越好。纺织行业内, 通常要求防水透湿织物的水蒸气透过率和静水压值都分别至少高于5000g/m²/24h和5000mm。由表1可知, 对比例的聚氨酯水性分散体形成的涂层或者不能兼顾水蒸气透过率和静水压, 或者水蒸气透过率和静水压不够高。实施例的聚氨酯水性分散体形成的涂层不但能兼顾水蒸气透过率和静水压, 而且水蒸气透过率和静水压的数值远远高于对比例的数值。由此说明, 实施例的聚氨酯水性分散体形成的涂层的防水性和透湿性要远好于对比例。

[0292] 耐水洗测试

[0293] 对使用本发明实施例或对比例的聚氨酯水性分散体涂覆得到的织物进行耐水洗测试。将涂覆织物在30℃下水洗35分钟后, 在室温下干燥, 重复上述水洗和干燥步骤一次, 这一过程为一次水洗。将涂覆织物进行三或十次水洗后测试涂覆织物涂层的WVTR值和HSH值。将实施例和对比例的聚氨酯水性分散体涂覆得到的织物涂层的水洗前、后的WVTR值和HSH值列于表2。

[0294] 表2本发明实施例和对比例涂覆得到的织物涂层的水洗前、后的WVTR值和HSH值

[0295]

	水洗前		水洗三次后		水洗十次后	
	WVTR (g/m ² /24h)	HSH (mm)	WVTR (g/m ² /24h)	HSH (mm)	WVTR (g/m ² /24h)	HSH (mm)
对比例 2	7230	>7000	9264	1000	-	-
对比例 4	9407	>7000	296	7000	-	-
对比例 7 (Impranil®DLU)	1487	>7500	1019	>7000	-	-
实施例 2	13261	>7000	7411	>7000	8372	>7000
实施例 3	12702	>7500	6039	>7000	-	-
实施例 4	12468	>8000	7230	>7000	-	-
实施例 6	10533	>7000	6088	7000	7715	>7500
双涂层 (下涂层为实施例 1, 上涂层为实施例 6)	7148	>7000	6778	>7000	9087	>7000

[0296] 由表2可知,对比例的聚氨酯水性分散体涂覆得到的织物涂层水洗三次后的WVTR值和HSH值都远低于5000,不能满足行业内对防水透湿织物的防水透湿要求,防水透湿织物的耐水洗性差。本发明实施例的聚氨酯水性分散体涂覆得到的织物涂层水洗三次或十次后的WVTR值高于5000g/m²/24h,HSH值高于5000mm,织物在水洗三次或十次后依然符合行业内对防水透湿织物的防水透湿要求,防水透湿织物的耐水洗性良好。

[0297] 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。