



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117642443 A

(43) 申请公布日 2024.03.01

(21) 申请号 202280048831.9	(51) Int. Cl.
(22) 申请日 2022.07.19	C08G 18/08 (2006.01)
(30) 优先权数据 21188667.6 2021.07.30 EP	B05D 3/02 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2024.01.10	B05D 1/02 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/EP2022/070164 2022.07.19	C09D 175/12 (2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据 W02023/006502 EN 2023.02.02	C09D 175/06 (2006.01)
(71) 申请人 湛新奥地利有限公司 地址 奥地利韦恩多夫	C08G 18/79 (2006.01)
(72) 发明人 R·哈雷尔 A·J·斯特纳	C08G 18/66 (2006.01)
(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所 有限公司 11038	C08G 18/10 (2006.01)
专利代理师 张钦	B05D 7/00 (2006.01)
	C08G 18/73 (2006.01)
	C08G 18/76 (2006.01)
	C08G 18/34 (2006.01)
	C08G 18/32 (2006.01)
	C08G 18/42 (2006.01)

权利要求书3页 说明书19页

(54) 发明名称

水性聚氨酯分散体

(57) 摘要

本发明涉及包含以下的水性聚氨酯分散体：具有酸式盐侧基和末端羰基的聚氨酯A，和任选具有可与聚氨酯A的羰基反应的官能团的多官能化合物B。本发明还涉及生产所述水性聚氨酯分散体的方法和包含所述水性聚氨酯分散体的涂料。

1. 水性聚氨酯分散体,其包含:

- 具有酸式盐侧基和末端羰基的聚氨酯A,和
- 任选地,具有可与聚氨酯A的羰基反应的官能团的多官能化合物B,

其中:

其固态未中和形式的所述聚氨酯A的特征在于:

-3,000至30,000g/mol的重均分子量,通过GPC在四氢呋喃中用聚苯乙烯标准品校准测量;

-大于150mmol/kg的羰基含量;和

所述聚氨酯A是以下的反应产物:

-包含酸基的异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1;和

-相对于100异氰酸酯当量的所述异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1,50至100摩尔的羰基官能的结构单元A2,所述羰基官能的结构单元A2是包含羰基的包含 α,β 烯属不饱和基团的化合物A21与伯胺A22的反应产物,所述伯胺A22选自由烷基胺、烷醇胺和它们的混合物组成的组;和

-相对于100异氰酸酯当量的所述异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1,0至50摩尔的伯胺A22,所述伯胺A22选自由烷基胺、烷醇胺和它们的混合物组成的组;和

-一种或多种酸中和化合物N;

其中:

-所述羰基官能的结构单元A2包含具有式 R^1-NH-R^2 的仲胺基,其中 R^1 为烷基或羟烷基结构部分,和其中 R^2 为包含羰基的分子实体;

-所述羰基官能的结构单元A2通过脲键结合至所述异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1;和

-所述羰基官能的结构单元A2结合在所述异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1的末端。

2. 根据权利要求1所述的水性聚氨酯分散体,其中其固态未中和形式的聚氨酯A的特征在于:

-对于 R^1 是烷基和任选另外的烷基胺,0mmol/kg的羟基含量;或

-对于 R^1 是羟烷基和任选另外的烷醇胺,至少250mmol/kg的羟基含量;或

-对于 R^1 是烷基和羟烷基的混合物,和任选另外的烷基胺、烷醇胺或它们的混合物,0mmol/kg到至少250mmol/kg的羟基含量。

3. 根据权利要求1或2所述的水性聚氨酯分散体,其中羰基官能的结构单元A2的羰基为酮型和/或醛型。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的水性聚氨酯分散体,其中所述羰基官能的结构单元A2是以下的迈克尔加成反应产物:

-包含羰基的包含 α,β 烯属不饱和基团的化合物A21,所述包含羰基的包含 α,β 烯属不饱和基团的化合物A21选自由以下组成的组:丙烯醛,异丁烯醛,双丙酮丙烯酰胺,巴豆醛,4-乙烯基苯甲醛,具有4至7个碳原子的乙烯基烷基酮诸如乙烯基甲基酮,和具有式 $CH_2=CHR^3-C=O-O-CHR^4-CR^5R^6-C=O-H$ 的丙烯酰氧基-烷基丙醇和甲基丙烯酰氧基-烷基丙醇,其中 R^3 为H或甲基, R^4 为H或具有1至3个碳原子的烷基, R^5 为具有1至3个碳原子的烷基,和 R^6 为具有1至4个碳原子的烷基;和

-选自C1-C6烷基胺、C1-C6烷醇胺和它们的混合物组成的组的伯胺A22。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的水性聚氨酯分散体,其中所述羰基官能的结构单元A2是以下的迈克尔加成反应产物:

- 具有式HO-(CH₂)_n-NH₂和/或H-(CH₂)_n-NH₂的伯胺A22,其中n为1至6的整数;和
- 双丙酮丙烯酰胺A21。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的水性聚氨酯分散体,其中所述异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1是以下的反应产物:

- 一种或多种多异氰酸酯I;
- 一种或多种具有至少两个异氰酸酯反应性基团的异氰酸酯反应性化合物IC,其选自单体化合物ICM、聚合化合物ICP和它们的混合物组成的组;和
- 一种或多种具有至少两个异氰酸酯反应性基团和至少一个酸基或在与水接触时能够形成酸的基团的异氰酸酯反应性单体ICMA;

其中I的异氰酸酯基团相对IC和ICMA的异氰酸酯反应性基团是化学计量过量的。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的水性聚氨酯分散体,其中所述多官能化合物B存在并包含至少两个酰肼官能团。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的水性聚氨酯分散体,其中所述多官能化合物B存在并且是肼和多羧酸的反应产物。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的水性聚氨酯分散体,其中所述多官能化合物B存在并且选自自由以下组成的组:草酸二酰肼,丙二酸二酰肼,琥珀酸二酰肼,戊二酸二酰肼,己二酸二酰肼,环己烷二羧酸二酰肼,壬二酸二酰肼,和癸二酸二酰肼。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的水性聚氨酯分散体,其中所述多官能化合物B存在并且是己二酸二酰肼。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的水性聚氨酯分散体,其中聚氨酯A的羰基官能团与多官能化合物B的官能团的摩尔比为0.7至1.3。

12. 制备根据权利要求1至11所述的水性聚氨酯分散体的方法,其包括以下步骤:

a. 在一种或多种具有至少两个异氰酸酯反应性基团和酸基或在与水接触时能够形成酸的基团的异氰酸酯反应性单体ICMA的存在下,将一种或多种具有至少两个异氰酸酯反应性基团的聚合化合物ICP与一种或多种具有至少两个异氰酸酯反应性基团的单体ICM混合,并且在搅拌下将混合物加热到至少60°C的温度持续至少10分钟;

b. 在使温度保持在60°C至150°C的同时,在10分钟至80分钟的时间段内,将亚化学计量的一种或多种多官能异氰酸酯I连续加入步骤a)的所述混合物中,以形成羟基官能的聚氨酯预聚物;

c. 将步骤b)的反应产物保持在120至135°C的温度下持续30至90分钟的时间段,并随后冷却至60至100°C的温度;

d. 在60°C至130°C的温度下,任选地在一种或多种化合物ICM和ICMA的存在下,在搅拌下将化学计量过量的另外量的一种或多种多官能异氰酸酯I一次性加入步骤c)的所述羟基官能的聚氨酯预聚物中,并且在70至150°C的温度下继续反应至少一小时,以形成具有对应于理论值的异氰酸酯值的异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1;

e. 将化合物A2和任选一种或多种伯胺A22和任选水的混合物一次性加入在70至95°C的

温度下静置的步骤d)的所述异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1中,并在所得温度下均化至少10分钟,以将所述异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1转化成包含末端羰基的聚氨酯;

f. 将于水中的一种或多种中和剂N一次性加入包含酸基和羰基的步骤e)的所述聚氨酯中,并均化至少10分钟,以将所述酸基转化成相应的盐,从而产生包含酸式盐侧基和末端羰基的聚氨酯A;

g. 在至少10分钟内,在剧烈搅拌下将在50至70°C的温度下预温热的去离子水连续加入步骤f)的所述聚氨酯A中,并在50至70°C的温度下再均化至少20分钟,以形成聚氨酯A的水性分散体;

h. 将步骤g)的所述聚氨酯A的水性分散体冷却至低于40°C的温度并任选地添加多官能化合物B;

i. 将去离子水加入包含聚氨酯A和任选多官能化合物B的步骤h)的所述水性分散体中,以将固体含量调节至40+/-1重量%。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中在步骤e)中添加的羰基官能的结构单元A2是通过以下制备的:

-在50至80°C的温度下,在氮气下加热A21直到完全溶解;

-一次性添加1至45%摩尔过量的A22;和

-将A21和A22的混合物加热到60至85°C的温度持续1至24小时的时段,直到烯属不饱和键完全转化,通过傅立叶变换红外光谱法确认。

14. 根据权利要求12或13所述的方法,其中在步骤f)中添加的所述一种或多种中和剂N选自以下组成的组:伯胺、仲胺和叔胺,和阿仑尼乌斯强碱诸如碱金属和碱土金属的氢氧化物。

15. 涂料组合物,其包含根据权利要求1至11中任一项所述的水性聚氨酯分散体和一种或多种选自以下组成的组的添加剂:有机溶剂,消泡剂,聚结剂,流动改性剂,流变添加剂,填料,颜料,活性颜料,染料,润湿剂,乳化剂,表面活性剂,增稠剂,热稳定剂,流平剂,防缩孔剂,沉积抑制剂,UV吸收剂和抗氧化剂。

16. 根据权利要求15所述的涂料组合物,其在形成膜期间和/或之后经由形成甲亚胺而提供自交联反应。

17. 根据权利要求15或16所述的涂料组合物用于涂布选自以下组成的组的基材的用途:木材,工程木材,金属,玻璃,织物,复合材料,混凝土,陶瓷,皮革,纸,塑料和泡沫体。

水性聚氨酯分散体

技术领域

[0001] 本发明涉及水性聚氨酯分散体,其包含具有羰基的聚氨酯和任选具有可与聚氨酯羰基反应的官能团的多官能化合物。本发明还涉及制备所述水性分散体的方法和由所述分散体制备的水性涂料配制物,用于在多种基材上施用和固化。

背景技术

[0002] 水性聚氨酯是本领域已知的。

[0003] WO 2006086322 (A1) 和US2006264568 (A1) 公开了包含以下的聚氨酯的水性分散体:

[0004] a) 具有至少2000道尔顿的数均分子量的氨基甲酸酯聚合物;

[0005] b) 具有低于2000道尔顿的数均分子量的具有至少一个酮官能结构部分的酮官能分子;

[0006] c) 具有低于2000道尔顿的数均分子量的具有与所述酮官能结构部分共反应的至少一个肼结构部分的至少一种分子;和

[0007] d) 水。

[0008] 对于包含一个或多个酮官能结构部分的氨基甲酸酯聚合物,所述酮官能结构部分是通过二异氰酸酯与乙酰丙酸和双酚A的二缩水甘油醚的反应产物的反应掺入所述聚氨酯的,因此意味着聚氨酯包含酮官能侧基。

[0009] EP 332326 (A2) 公开了包含含有至少一种聚氨酯聚合物的水性分散体的水性可自交联涂料组合物,其中所述组合物具有存在于组合物中的肼(或脞)官能团和羰基官能团以提供自交联反应,在由水性组合物形成膜期间和/或之后,所述至少一种聚氨酯聚合物经由肼(或脞)官能团与羰基官能团反应形成甲亚胺而参与其中。

[0010] US 5,147,926公开了具有长保存期的可交联水性聚氨酯分散体,其包含:

[0011] A) 具有羰基的聚氨酯,其在氨或有机胺的存在下分散于水中,并且是通过以下的反应获得的:

[0012] a) 有机多异氰酸酯,

[0013] b) 含有一个或多个活性氢原子和一个或多个盐基或者一个或多个能够形成盐的基团的化合物,和

[0014] c) 含羰基的一元醇和/或多元醇,其选自羟基丙酮、羟基苯甲醛、乙偶姻、苯偶姻或混合物,和

[0015] B) 多酰肼。

[0016] 在US 5,147,926中,所述合适的含羰基的一元醇和/或多元醇c) 是例如羟基丙酮、羟基苯甲醛、乙偶姻和苯偶姻。二环氧化物的加合物诸如2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷(双酚A)和酮羧酸诸如丙酮酸和乙酰丙酸也被描述为合适的。所述其它合适的组分c) 是酮羧酸酯,其可通过酮羧酸与多元醇的部分酯化或通过酮羧酸酯与多元醇的部分酯交换获得(偏酯)。这些酯也具有一个或多个、优选两个羟基。

[0017] DE 196 47 982 A1公开了包含具有含有酮基和酰胺基的结构单元的聚氨酯聚合物的水性分散体。例如,描述了N-(2-羟乙基)乙酰乙酰胺在MEK中与以下反应:

[0018] a) 由己二酸、间苯二甲酸和1,6-己二醇制成的聚酯多元醇,

[0019] b) 二羟甲基丙酸,

[0020] c) 1,4-丁二醇,和

[0021] d) 异佛尔酮二异氰酸酯。

[0022] 将如此形成的聚氨酯预聚物用三乙胺中和,分散于水中,并随后将二亚乙基三胺加入分散体中。在除去过程溶剂后,分散体具有34.9%的固体含量和7.6的pH值。

[0023] 发明目的

[0024] 本发明旨在提供不存在现有技术限制的用于涂料组合物的水性分散体。

[0025] 本发明的目的在于提供相比于本领域现有技术体系具有增强的溶解性和再溶性的水性聚氨酯分散体。

[0026] 本发明的另一个目的在于提供用于涂料配制物的水性聚氨酯分散体,其是具有改进的层间粘附性的多层体系的部分。

[0027] 发明概述

[0028] 本发明公开了包含以下的水性聚氨酯分散体:

[0029] -具有酸式盐侧基和末端羰基的聚氨酯A,和

[0030] -任选地,具有可与聚氨酯A的羰基反应的官能团的多官能化合物B,

[0031] 其中:

[0032] 呈其固态未中和形式的所述聚氨酯A的特征在于:

[0033] -3,000至30,000g/mol的重均分子量,通过GPC在四氢呋喃中用聚苯乙烯标准品校准测量;

[0034] -大于150mmol/kg的羰基含量;和

[0035] 所述聚氨酯A是以下的反应产物:

[0036] -包含酸基的异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1;和

[0037] -相对于100异氰酸酯当量的异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1,50至100摩尔的羰基官能的结构单元A2,所述羰基官能的结构单元A2是包含羰基的包含 α,β 烯属不饱和基团的化合物A21与伯胺A22的反应产物,所述伯胺A22选自由烷基胺、烷醇胺和它们的混合物组成的组;和

[0038] -相对于100异氰酸酯当量的异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1,0至50摩尔的伯胺A22,所述伯胺A22选自由烷基胺、烷醇胺和它们的混合物组成的组;和

[0039] -一种或多种酸中和化合物N;

[0040] 其中:

[0041] -所述羰基官能的结构单元A2包含具有式 R^1-NH-R^2 的仲胺基,其中 R^1 为烷基或羟烷基结构部分,和其中 R^2 为包含羰基的分子实体;

[0042] -所述羰基官能的结构单元A2通过脲键结合至异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1;

[0043] -所述羰基官能的结构单元A2结合在异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1的末端。

[0044] 本发明的优选实施方案公开了一个或多个以下特征:

[0045] -呈其固态未中和形式的聚氨酯A的特征在于:

- [0046] -对于R¹是烷基和任选另外的烷基胺,0mmol/kg的羟基含量;或
- [0047] -对于R¹是羟烷基和任选另外的烷醇胺,至少250mmol/kg的羟基含量;或
- [0048] -对于R¹是烷基和羟烷基的混合物,和任选另外的烷基胺、烷醇胺或它们的混合物,0mmol/kg到至少250mmol/kg的羟基含量;
- [0049] -羰基官能的结构单元A2的羰基为酮型和/或醛型;
- [0050] -羰基官能的结构单元A2是以下的迈克尔加成反应产物:
- [0051] -包含羰基的包含 α , β 烯属不饱和基团的化合物A21,所述包含羰基的包含 α , β 烯属不饱和基团的化合物A21选自由以下组成的组:丙烯醛,异丁烯醛,双丙酮丙烯酰胺,巴豆醛,4-乙基苯甲醛,具有4至7个碳原子的乙烯基烷基酮诸如乙烯基甲基酮,和具有式 $\text{CH}_2=\text{CHR}^3-\text{C}=\text{O}-\text{O}-\text{CHR}^4-\text{CR}^5\text{R}^6-\text{C}=\text{O}-\text{H}$ 的丙烯酰氧基-烷基丙醇和甲基丙烯酰氧基-烷基丙醇,其中R³为H或甲基、R⁴为H或具有1至3个碳原子的烷基、R⁵为具有1至3个碳原子的烷基和R⁶为具有1至4个碳原子的烷基;和
- [0052] -选自由C1-C6烷基胺、C1-C6烷醇胺和它们的混合物组成的组的伯胺A22;
- [0053] -羰基官能的结构单元A2是以下的迈克尔加成反应产物:
- [0054] -具有式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ 和/或 $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ 的伯胺A22,其中n为1至6的整数;和
- [0055] -双丙酮丙烯酰胺A21;
- [0056] -异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1是以下的反应产物:
- [0057] -一种或多种多异氰酸酯I;
- [0058] -一种或多种具有至少两个异氰酸酯反应性基团的异氰酸酯反应性化合物IC,其选自由单体化合物ICM、聚合化合物ICP和它们的混合物组成的组;和
- [0059] -一种或多种具有至少两个异氰酸酯反应性基团和至少一个酸基或在与水接触时能够形成酸的基团的异氰酸酯反应性单体ICMA;
- [0060] 其中I的异氰酸酯基团相对IC和ICMA的异氰酸酯反应性基团是化学计量过量的;
- [0061] - (任选的)多官能化合物B包含至少两个酰肼官能团;
- [0062] - (任选的)多官能化合物B选自由以下组成的组:草酸二酰肼,丙二酸二酰肼,琥珀酸二酰肼,戊二酸二酰肼,己二酸二酰肼,环己烷二甲酸二酰肼,壬二酸二酰肼,和癸二酸二酰肼;
- [0063] -聚氨酯A的羰基官能团与多官能化合物B的官能团的摩尔比为0.7至1.3。
- [0064] 本发明还公开了制备水性聚氨酯分散体的方法,其包括以下步骤:
- [0065] a. 在一种或多种具有至少两个异氰酸酯反应性基团和酸基或在与水接触时能够形成酸的基团的异氰酸酯反应性单体ICMA的存在下,将一种或多种具有至少两个异氰酸酯反应性基团的聚合化合物ICP与一种或多种具有至少两个异氰酸酯反应性基团的单体ICM混合,并且在搅拌下将混合物加热到至少60°C的温度持续至少10分钟;
- [0066] b. 在使温度保持在60°C至150°C时,在10分钟至80分钟的时间段内将亚化学计量的一种或多种多官能异氰酸酯I连续加入步骤a)的混合物中,以形成羟基官能的聚氨酯预聚物;
- [0067] c. 将步骤b)的反应产物保持在120至135°C的温度下30至90分钟的时间段,并随后冷却至60至100°C的温度;
- [0068] d. 在60°C至130°C的温度下,任选地在一种或多种化合物ICM和ICMA的存在下,在

搅拌下将化学计量过量的另外量的一种或多种多官能异氰酸酯I一次性加入步骤c)的羟基官能的聚氨酯预聚物中,并且在70至150°C的温度下继续反应至少一小时,以形成具有对应于理论值的异氰酸酯值的异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1;

[0069] e. 将化合物A2和任选一种或多种伯胺A22和任选水的混合物一次性加入在70至95°C的温度下静置的步骤d)的异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1中,并在所得温度下均化至少10分钟,以将异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1转化成包含末端羰基的聚氨酯;

[0070] f. 将于水中的一种或多种中和剂N一次性加入包含酸基和羰基的步骤e)的聚氨酯中,并均化至少10分钟,以将酸基转化成相应的盐,从而产生包含酸式盐侧基和末端羰基的聚氨酯A;

[0071] g. 在至少10分钟内,在剧烈搅拌下将在50至70°C的温度下预温热的去离子水连续加入步骤f)的聚氨酯A中,并在50至70°C的温度下再均化至少20分钟,以形成聚氨酯A的水性分散体;

[0072] h. 将步骤g)的聚氨酯A的水性分散体冷却至低于40°C的温度并任选地添加多官能化合物B;

[0073] i. 将去离子水加入包含聚氨酯A和任选多官能化合物B的步骤h)的水性分散体中,以将固体含量调节至40+/-1重量%。

[0074] 本发明的方法的优选实施方案公开了一个或多个以下特征:

[0075] -在步骤e)中添加的羰基官能的结构单元A2是通过以下制备的:

[0076] -在50至80°C的温度下,在氮气下加热A21直到完全熔解;

[0077] -一次性添加1至45%摩尔过量的A22;和

[0078] -将A21和A22的混合物加热到60至85°C的温度持续1至24小时的时段,直到烯属不饱和键完全转化,通过傅立叶变换红外光谱法确认;

[0079] -在步骤f)中添加的一种或多种中和剂N选自以下组成的组:伯胺、仲胺和叔胺,和阿仑尼乌斯(Arrhenius)强碱诸如碱金属和碱土金属(alkaline earth alkali metals)的氢氧化物。

[0080] 本发明还公开了涂料组合物,其包含水性聚氨酯分散体和一种或多种选自以下组成的组的添加剂:有机溶剂,消泡剂,聚结剂,流动改性剂,流变添加剂,填料,颜料,活性颜料,染料,润湿剂,乳化剂,表面活性剂,增稠剂,热稳定剂,流平剂,防缩孔剂,沉积抑制剂,UV吸收剂和抗氧化剂。

[0081] 本发明的涂料组合物的优选实施方案在形成膜期间和/或之后经由形成甲亚胺而提供自交联反应。

[0082] 本发明还公开了包含水性聚氨酯分散体的涂料组合物用于涂布选自以下组成的组的基材的用途:木材,工程木材,金属,玻璃,织物,复合材料,混凝土,陶瓷,皮革,纸,塑料和泡沫体。

[0083] 发明详述

[0084] 已发现了包含以下的水性聚氨酯分散体:

[0085] -具有酸式盐侧基和末端羰基的聚氨酯A,和

[0086] -任选地,具有可与聚氨酯A的羰基反应的官能团的多官能化合物B;

[0087] 产生了具有增强的溶解性和再溶性的涂料组合物。

[0088] 优选地,水性聚氨酯分散体包含具有酸式盐侧基和末端羰基的聚氨酯A以及具有可与聚氨酯A的羰基反应的官能团的多官能化合物B。

[0089] 本发明的聚氨酯是异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1与羰基官能的结构单元A2的反应产物,或异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1与包含羰基的官能结构单元A2和一种或多种伯胺A22的混合物的反应产物,所述羰基官能的结构单元A2包含具有式 R^1-NH-R^2 的仲胺基,其中 R^1 为烷基或羟烷基结构部分,和其中 R^2 为包含羰基的分子实体。

[0090] 异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1是相对于总的异氰酸酯反应性化合物IC化学计量过量的一种或多种多异氰酸酯I的反应产物。

[0091] 用于本发明的异氰酸酯反应性化合物IC优选包含至少两个异氰酸酯反应性基团,并且选自:具有至少两个异氰酸酯反应性基团的单体化合物ICM,具有至少两个异氰酸酯反应性基团的聚合化合物ICP,和具有至少两个异氰酸酯反应性基团和至少一个酸基或酸基前体的单体化合物ICMA,以及它们的混合物。

[0092] 一种或多种多异氰酸酯I选自自由芳族异氰酸酯或脂族异氰酸酯或混合的脂族-芳族异氰酸酯组成的组,并且优选选自自由以下组成的组:三亚甲基二异氰酸酯,四亚甲基二异氰酸酯,五亚甲基二异氰酸酯,六亚甲基二异氰酸酯(HDI),亚丙基二异氰酸酯,乙基亚乙基二异氰酸酯,2,3-二甲基亚乙基二异氰酸酯,1-甲基三亚甲基二异氰酸酯,亚环戊基1,3-二异氰酸酯,亚环己基1,4-二异氰酸酯,亚环己基1,2-二异氰酸酯,亚苯基1,3-二异氰酸酯,亚苯基1,4-二异氰酸酯,2,4-甲苯二异氰酸酯,2,6-甲苯二异氰酸酯,亚联苯基4,4'-二异氰酸酯,双-(4-异氰酸根合苯基)甲烷(MDI),萘1,5-二异氰酸酯,萘1,4-二异氰酸酯,1-异氰酸根合甲基-5-异氰酸根合-1,3,3-三甲基环己烷(IPDI),双-(4-异氰酸根合环己基)甲烷(H12-MDI),4,4'-二异氰酸根合二苯醚,2,3-双-(8-异氰酸根合辛基)-4-辛基-5-己基环己烯,三甲基六亚甲基二异氰酸酯,1,3-双(2-异氰酸根合丙烷-2-基)苯,四甲基间苯二亚甲基二异氰酸酯(TMXDI),上述二异氰酸酯的脲二酮,上述二异氰酸酯的异氰脲酸酯和上述二异氰酸酯的脲基甲酸酯,以及它们的混合物。

[0093] 优选地,一种或多种多异氰酸酯选自自由2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、1,3-双(2-异氰酸根合丙烷-2-基)苯和它们的混合物组成的组。

[0094] 一种或多种多异氰酸酯I可由石化原料获得。

[0095] 可替代且优选地,可能的话,多异氰酸酯I由可再生原料获得。特别优选的是由生物基丙酮获得的异佛尔酮二异氰酸酯。其它优选的部分来源于可再生原料的多异氰酸酯例如为:1,5-五亚甲基二异氰酸酯,1-赖氨酸的甲基酯或乙基酯的二异氰酸酯,基于异山梨醇的二异氰酸酯,基于呋喃的二异氰酸酯,双(4-异氰酸根合-2-甲氧基苯氧基)烷烃,双(4-异氰酸根合-2,6-二甲氧基苯氧基)烷烃,2,4-二异氰酸根合-1-十五烷基苯,基于脂肪酸、二聚体脂肪酸和植物油的二异氰酸酯和多异氰酸酯,1-异氰酸根合-10-[(异氰酸根合甲基)硫代]癸烷,和以商标名TOLONATE™X FLO 100已知的产品。

[0096] 在另外的可替代的方案中,一种或多种多异氰酸酯I是由石化原料和/或可再生原料获得的。

[0097] 在本说明书的上下文中,“可再生原料”指代将通过自然再生或其它循环过程(在人类时间尺度上有限的时间内)补充以替代因使用和消耗而耗尽的部分的天然资源。由这种可再生原料获得的物质或物质的混合物应总共具有大于20重量%的物质或混合物的总

碳含量的生物基碳含量,生物碳含量是使用ASTM D6866-20标准测定的。

[0098] 具有至少两个异氰酸酯反应性基团的单体化合物ICM优选是具有至少两个羟基、或具有至少两个伯氨基、或具有至少一个羟基和至少一个伯氨基的单体化合物。

[0099] 具有至少两个异氰酸酯反应性基团的单体化合物ICM可由石化原料获得。

[0100] 优选地,具有至少两个羟基的单体化合物ICM选自由以下组成的组:1,2-乙二醇,1,2-丙二醇和1,3-丙二醇,1,2-丁二醇和1,4-丁二醇,2,2'-氧二(乙-1-醇),2,2-二甲基-1,3-丙二醇,2-甲基-2,4-戊二醇,1,4-双羟甲基环己烷,1,6-己二醇,1,8-辛二醇,1,10-癸二醇,1,12-十二烷二醇,1,13-十三烷二醇,1,18-十八烷二醇,1,21-二十一烷二醇,1,25-二十五烷二醇,异山梨醇,异甘露糖醇,异艾杜糖醇(isoidide),和它们的混合物。

[0101] 可替代且优选地,可能的话,所述具有至少两个羟基的单体化合物ICM(例如1,3-丙二醇、异山梨醇、异甘露糖醇、异艾杜糖醇)是由可再生原料获得的。

[0102] 在又一个可替代的方案中,所述具有至少两个羟基的单体化合物ICM是由石化原料和/或可再生原料获得的。

[0103] 优选地,具有至少两个伯氨基的单体化合物ICM选自由以下组成的组:1,4-二氨基丁烷,1,6-二氨基己烷,2-甲基-1,5-二氨基戊烷,和它们的混合物。

[0104] 优选地,具有至少一个羟基和至少一个伯氨基的单体化合物ICM选自由以下组成的组:乙醇胺,丙醇胺,2-(2-氨基-乙氨基)乙醇,和它们的混合物。

[0105] 单体化合物ICM可包含以下的混合物:

[0106] -一种或多种具有至少两个羟基的单体化合物和一种或多种具有至少两个伯氨基的单体化合物,或

[0107] -一种或多种具有至少两个羟基的单体化合物和一种或多种具有至少一个羟基和至少一个伯氨基的化合物,或

[0108] -一种或多种具有至少两个伯氨基的单体化合物和一种或多种具有至少一个羟基和至少一个伯氨基的化合物,或

[0109] -一种或多种具有至少两个羟基的单体化合物、一种或多种具有至少两个伯氨基的单体化合物和一种或多种具有至少一个羟基和至少一个伯氨基的化合物。

[0110] 优选地,具有至少两个异氰酸酯反应性基团的聚合化合物ICP是具有至少两个羟基的聚合化合物ICP。

[0111] 优选地,聚合化合物ICP的特征在于20至400mg KOH/g、更优选40至300mg KOH/g、最优选50至250mg KOH/g的羟基数。

[0112] 聚合化合物ICP可由石化原料获得。

[0113] 优选地,具有至少两个羟基的聚合化合物ICP选自由以下组成的组:具有至少两个羟基的聚酯ICP1,具有至少两个羟基的聚醚ICP2,具有至少两个羟基的聚碳酸酯ICP3,和它们的混合物。

[0114] 具有至少两个羟基的聚酯ICP1优选具有两个羟基,并且是由化学计量过量的一种或多种二醇与一种或多种二酸制备的,

[0115] -所述二醇优选选自由以下组成的组:1,2-乙二醇,1,2-丙二醇和1,3-丙二醇,1,2-丁二醇和1,4-丁二醇,2,2'-氧二(乙-1-醇),2,2-二甲基-1,3-丙二醇,2-甲基-2,4-戊二醇,1,4-双羟甲基环己烷,1,6-己二醇,1,8-辛二醇,1,10-癸二醇,1,12-十二烷二醇,1,13-

十三烷二醇,1,18-十八烷二醇,1,21-二十一烷二醇,1,25-二十五烷二醇,异山梨醇,异甘露糖醇,异艾杜糖醇,和它们的混合物;

[0116] 所述二酸优选自由以下组成的组:丙二酸,琥珀酸,戊二酸,己二酸,辛二酸,以及具有至多四十个碳原子的二聚脂肪酸,间苯二甲酸,对苯二甲酸,萘二羧酸,和它们的混合物。

[0117] 任选地,可使用一种或多种羟基羧酸诸如羟基苯甲酸、乳酸、 γ -羟基丁酸、 δ -羟基戊酸和 ϵ -羟基己酸与一种或多种二醇组合来制备羟基官能的聚酯ICP1。

[0118] 优选地,聚酯ICP1是选自由己二酸、间苯二甲酸和它们的混合物组成的组的二酸与化学计量过量的选自由1,4-丁二醇、1,6-己二醇、2,2'-氧二(乙-1-醇)、2,2-二甲基-1,3-丙二醇和它们的混合物组成的组的二醇的缩合产物,所述聚酯的特征在于20至400mg KOH/g、优选30至250mg KOH/g、更优选40至150mg KOH/g的羟基数,和小于3mg KOH/g、优选小于2mg KOH/g、更优选小于1mg KOH/g的酸值,所述酸值是残余的并且由末端未反应的酸官能团产生。

[0119] 可替代且优选地,可能的话,用于制备聚酯ICP1的所述二醇(例如1,3-丙二醇)、二酸(例如琥珀酸)或一种或多种羟基羧酸(例如乳酸)是由可再生原料获得的。

[0120] 在另外的可替代的方案中,聚酯ICP1是由石化原料和/或可再生原料获得的。

[0121] 本发明的具有两个羟基的羟基官能的聚酯ICP1应理解为具有几乎两个羟基和可忽略量的羧酸基的聚酯,因为难以实现100%转化。

[0122] 聚醚ICP2优选为包含2至6个烷基的聚(氧化烯)二醇,更优选该聚醚选自由聚(氧乙烯)二醇、聚(氧丙烯)二醇、聚(氧四亚甲基)二醇和它们的混合物组成的组。

[0123] 具有至少两个羟基的聚醚ICP2包括通过环状氧化物(例如环氧乙烷、环氧丙烷或四氢呋喃)的聚合或通过一种或多种这类氧化物加成至多官能引发剂(例如水、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、环己烷二甲醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇或双酚A)获得的产物。尤其有用的聚醚包括通过环氧乙烷和环氧丙烷同时或顺序加成至合适的引发剂获得的聚氧丙烯二醇和三元醇、聚(氧乙烯-氧丙烯)二醇和三元醇,以及通过四氢呋喃的聚合获得的聚四亚甲基醚二醇。还可使用胺封端的聚醚多元醇。

[0124] 优选地,聚醚ICP2为包含2至4个烷基的聚(氧化烯)二醇,更优选该聚醚选自由聚(氧乙烯)二醇、聚(氧丙烯)二醇、聚(氧四亚甲基)二醇和它们的混合物组成的组。

[0125] 可替代且优选地,可能的话,聚醚ICP2是由可再生原料获得的聚(氧化烯)二醇,更优选由生物基1,3-丙二醇获得的聚(氧化烯)二醇。

[0126] 在又一个可替代的方案中,聚醚ICP2是由石化原料和/或可再生原料获得的。

[0127] 具有至少两个羟基的聚碳酸酯ICP3化合物优选是通过多元醇诸如1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,4-双羟甲基环己烷、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、新戊二醇、三羟甲基丙烷或季戊四醇与二碳酸酯诸如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或碳酸二苯酯或光气的反应制备的。

[0128] 可替代且优选地,可能的话,聚碳酸酯ICP3化合物是由可再生原料获得的,更优选该聚碳酸酯化合物由生物基多元醇(例如生物基1,3-丙二醇或1,5-戊二醇)获得。

[0129] 在又一个可替代的方案中,聚碳酸酯ICP3化合物是由石化原料和/或可再生原料获得的。

[0130] 用于制备本发明的异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1的其它聚合化合物ICP包括聚酯酰胺、聚硫醚、聚缩醛、聚烯烃或聚硅氧烷,所述其它化合物ICP具有至少两个羟基。

[0131] 具有至少两个异氰酸酯反应性基团和至少一个酸基或酸基前体诸如酸酐的单体化合物ICMA优选是具有至少两个羟基和至少一个酸基或酸基前体的单体。更优选地,一种或多种ICMA单体选自自由以下组成的组:2,2-(双羟甲基)乙酸,2,2-(双羟甲基)丙酸,2,2-(双羟甲基)丁酸,和它们的混合物。

[0132] 在聚氨酯A制备的后期,通过添加一种或多种中和化合物N将酸基转化成酸式盐基,来将具有至少两个异氰酸酯反应性基团和至少一个酸基或酸基前体的单体化合物ICMA转化成阴离子分散剂基团。

[0133] 一种或多种中和化合物N优选选自自由以下组成的组:伯胺、仲胺和叔胺,和阿仑尼乌斯强碱诸如碱金属和碱土金属的氢氧化物。

[0134] 更优选地,一种或多种中和化合物N选自自由氨、每分子具有不多于一个羟基和至少一个叔氨基的化合物以及它们的混合物组成的组。

[0135] 最优选地,一种或多种中和化合物N选自自由以下组成的组:氨,三甲胺,N,N-二甲氨基乙醇,1-二甲氨基-2-丙醇,1-二甲氨基-3-丙醇,1-脱氧-1-二甲氨基-D-山梨醇,N-(2-羟乙基)哌嗪,和它们的混合物。

[0136] 羰基官能的结构单元A2包含具有式 R^1-NH-R^2 的仲胺基,其中 R^1 为烷基或羟烷基结构部分,和其中 R^2 为包含羰基的分子实体,并且是包含羰基的包含 α,β 烯属不饱和基团的化合物A21与选自自由C1-C6烷基胺、C1-C6烷醇胺和它们的混合物组成的组的伯胺A22的反应产物。

[0137] 烷基伯胺A22选自自由以下组成的组:甲胺,乙胺,正丙胺,异丙胺,正丁胺,异丁胺,仲丁胺,正戊胺,异戊胺,正己胺,2-氨基己烷,异己胺,3,3-二甲基-2-丁胺,2-氨基-4-甲基戊烷,3,3-二甲基丁胺,3,3-二甲基-2-丁胺,1-氨基-2-乙基-正丁烷,3-氨基-3-甲基戊烷,和它们的混合物。

[0138] 优选地,烷基伯胺A22选自自由一种或多种具有式 $CH_3-(CH_2)_n-NH_2$ (其中n为1至5的整数)或具有式 $H-(CH_2)_n-NH_2$ (其中n为1至6的整数)的结构组成的组;更优选烷基伯胺A22为丁胺。

[0139] 烷醇伯胺A22选自自由以下组成的组:甲醇胺,乙醇胺,3-氨基-1-丙醇,3-氨基-2-丙醇,1-氨基-2-丙醇,4-氨基-1-丁醇,3-氨基-1-丁醇,2-氨基-1-丁醇,2-氨基-2-甲基-1-丙醇,5-氨基-1-戊醇,4-氨基-1-戊醇,3-氨基-1-戊醇,2-氨基-1-戊醇,5-氨基-2-戊醇,4-氨基-2-戊醇,3-氨基-2-戊醇,1-氨基-3-戊醇,2-氨基-3-戊醇,4-氨基-2-甲基-1-丁醇,4-氨基-3-甲基-1-丁醇,2-氨基-3-甲基-1-丁醇,4-氨基-2-甲基-2-丁醇,3-氨基-2,2-二甲基-1-丙醇,6-氨基-1-己醇,2-氨基-1-己醇,3-氨基-1-己醇,6-氨基-3-己醇,2-氨基-3-甲基戊-1-醇,和它们的混合物。

[0140] 优选地,烷醇伯胺A22选自自由一种或多种具有式 $HO-(CH_2)_n-NH_2$ (其中n为1至6的整数)的结构组成的组,更优选烷醇伯胺A22为乙醇胺。

[0141] 包含羰基的包含 α,β 烯属不饱和基团的化合物A21选自自由以下组成的组:丙烯醛,异丁烯醛,双丙酮丙烯酰胺,巴豆醛,4-乙烯基苯甲醛,具有4至7个碳原子的乙烯基烷基酮(诸如乙烯基甲基酮),以及具有下式的丙烯酰氧基-烷基丙醇和甲基丙烯酰氧基-烷基丙

醇:

[0142] $\text{CH}_2=\text{CHR}^3-\text{C}=\text{O}-\text{O}-\text{CHR}^4-\text{CR}^5\text{R}^6-\text{C}=\text{O}-\text{R}^7$,

[0143] 其中 R^3 为H或甲基, R^4 为H或具有1至3个碳原子的烷基, R^5 为具有1至3个碳原子的烷基, R^6 为具有1至4个碳原子的烷基, R^7 为H或具有1至3个碳原子的烷基。

[0144] 优选地,包含羰基的包含 α,β 烯属不饱和基团的化合物A21为双丙酮丙烯酰胺。

[0145] 如本领域已知的,伯胺A22与包含羰基的包含 α,β 烯属不饱和基团的化合物A21的反应是迈克尔加成反应,其中A22为迈克尔给体且A21为迈克尔受体。

[0146] 本发明的聚氨酯A是以下的反应产物:

[0147] -异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1,和

[0148] -羰基官能的结构单元A2的仲胺,和

[0149] -任选的化合物A22的伯胺,

[0150] 其中羰基官能的结构单元A2和任选的化合物A22通过脲键结合至异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物A1。

[0151] 优选地,聚氨酯A是以下的反应产物:

[0152] -异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1,和

[0153] -50至100摩尔、优选70至99摩尔的羰基官能的结构单元A2的仲胺,和

[0154] -0至50摩尔、优选1至30摩尔的任选的化合物A22的伯胺,

[0155] 相对于100异氰酸酯当量的异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1计。

[0156] 优选地,羰基为酮型或醛型。

[0157] 羰基官能的结构单元A2结合在异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1的末端,产生了包含末端羰基的聚氨酯A。

[0158] 本发明的聚氨酯A基本上不含侧羰基,即聚氨酯包含相对于羰基的总量计少于5%、优选少于4%、更优选少于3%、最优选少于2%、最优选少于1%、最优选0%的侧羰基,其中侧羰基应理解为在位于沿聚氨酯的全部长度位置而非在聚氨酯末端结合至聚氨酯的包含羰基的分子实体。

[0159] 优选地,聚氨酯A仅包含末端羰基且无侧羰基。

[0160] 优选地,聚氨酯A至少在其末端之一包含羰基,更优选聚氨酯A在其所有末端包含羰基。最优选聚氨酯A为在其两个末端包含羰基的线性聚氨酯。

[0161] 呈其固态未中和形式的聚氨酯A的特征在于3,000至30,000g/mole、优选5,000至20,000g/mole、更优选7,000至20,000g/mole、最优选7,000至15,000g/mole的重均分子量。

[0162] 呈其固态未中和形式的聚氨酯A的特征在于大于150mmol/kg、优选170至700mmol/kg、更优选200至700mmol/kg、最优选250至700mmol/kg、或甚至300至700mmol/kg的羰基含量。

[0163] 呈其固态未中和形式的聚氨酯A的特征在于:

[0164] -对于以下,0mmol/kg的羟基含量:

[0165] -羰基官能的结构单元A2是包含羰基的包含 α,β 烯属不饱和基团的化合物A21与C1-C6烷基伯胺A22的反应产物,和

[0166] -任选的伯胺A22是C1-C6烷基伯胺;或

[0167] -对于以下,至少250mmol/kg、优选250至650mmol/kg、更优选350至550mmol/kg的

羟基含量:

[0168] -羰基官能的结构单元A2是包含羰基的包含 α, β 烯属不饱和基团的化合物A21与C1-C6烷醇伯胺A22的反应产物,和

[0169] -任选的伯胺A22是C1-C6烷醇伯胺;或

[0170] -对于以下,5mmol/kg到至少250mmol/kg、优选10至640mmol/kg、更优选20至530mmol/kg的羟基含量:

[0171] -羰基官能的结构单元A2是包含羰基的包含 α, β 烯属不饱和基团的化合物A21与包含C1-C6烷基伯胺和C1-C6烷醇伯胺的混合物的伯胺A22的反应产物,和

[0172] -任选的伯胺A22是C1-C6烷基胺和C1-C6烷醇胺的混合物。

[0173] 呈其固态未中和形式的聚氨酯A的特征在于300至700mmol/kg、优选350至650mmol/kg、更优选400至600mmol/kg、最优选450至550mmol/kg的来自单体化合物ICMA的酸侧基的酸含量。

[0174] 本发明的呈其固态未中和形式的聚氨酯A应理解为:

[0175] -未中和聚氨酯A:

[0176] 聚氨酯A,其中单体化合物ICMA的羧酸基或酸基前体未通过添加一种或多种中和化合物N而转化成阴离子分散剂基团。呈其未中和形式的聚氨酯A包含酸侧基或酸基前体;

[0177] -固态聚氨酯A:

[0178] 聚氨酯A,其中不考虑为制备羰基封端的未中和聚氨酯A而与羰基官能的结构单元A2一起添加的去离子水。

[0179] 具有可与聚氨酯A的羰基反应的官能团的多官能化合物B包括多酰肼和多脲。这类多酰肼和多脲的实例包括:

[0180] -具有下式的二羧酸双酰肼:

[0181] $H_2N-NH-C(O)-R^8-C(O)-NH-NH_2$ 和

[0182] -具有下式的二羧酸双脲:

[0183] $R^9R^{10}C=N-NH-C(O)-R^8-C(O)-NH-N=CR^9R^{10}$

[0184] 其中 R^8 为共价键或多亚烷基(优选多亚甲基)或具有1至34个碳原子的脂环基或二价芳族环,并且 R^9 和 R^{10} 选自由H和(C₁至C₆)烷基和脂环基组成的组。合适的二酰肼的实例包括:草酸二酰肼,丙二酸二酰肼,琥珀酸二酰肼,戊二酸二酰肼,己二酸二酰肼,环己烷二羧酸二酰肼,壬二酸二酰肼,和癸二酸二酰肼。

[0185] 其它合适的化合物B是碳酸的多酰肼(例如碳酸二酰肼)和具有以下通式的化合物:

[0186] $H_2N-NH-CO-(NH-NH-CO-)_x-NH-NH_2$

[0187] 其中x为1至5、优选1至3,和

[0188] 双氨基脲,尤其是具有以下通式的脂族双氨基脲和环脂族双氨基脲:

[0189] $H_2N-NH-CO-NH-R^{11}-HN-CO-NH-NH_2$

[0190] 其中 $-R^{11}-$ 为具有2至7个碳原子的直链或支化脂族基团或具有6至8个碳原子的碳环基团,例如邻、间或对亚苯基或甲苯或亚环己基或甲基亚环己基。

[0191] 其它合适的化合物B是芳族多羧酸的多酰肼,例如邻苯二甲酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸的二酰肼,以及均苯四甲酸的二酰肼、三酰肼和四酰肼。

[0192] 其它合适的化合物B是三酰肼例如次氨基三乙酸三酰肼,和四酰肼例如乙二胺四乙酸四酰肼。

[0193] 其它合适的化合物B是:二胍基-三嗪和三胍基-三嗪,硫代卡巴胍和N,N'-二氨基胍,以及2-胍基-吡啶-5-羧酸酰肼、3-氯-2-胍基吡啶-5-羧酸酰肼、6-氯-2-胍基吡啶-4-羧酸酰肼和2,5-二胍基吡啶-4-羧酸类型的胍基吡啶衍生物,和双硫代氨基脲以及亚烷基-双丙烯酰胺的双胍,二胍基烷烃和芳族烃的二胍例如1,4-二胍基苯、1,3-二胍基苯和2,3-二胍基萘。

[0194] 优选地,多官能化合物B是己二酸二酰肼。

[0195] 优选地,本发明的水性聚氨酯分散体包含具有酸式盐侧基和末端羰基官能团的聚氨酯A以及多官能化合物B,其中聚氨酯A的羰基官能团与多官能化合物B的(酰肼)官能团的摩尔比为0.7至1.3、优选0.8至1.2、更优选0.9至1.1。

[0196] 优选地,包含聚氨酯A和多官能化合物B的水性分散体的特征在于:

[0197] -30至60重量%的固体含量;

[0198] -根据ISO 2555-1974的在23°C和100rpm下50至5,000mPa.s的动态粘度;

[0199] -根据DIN 19268的7至8.5的pH;

[0200] -根据ISO 22412的20至150nm的Z均粒度。

[0201] 水性聚氨酯分散体是在包括以下步骤的多步骤方法中制备的:

[0202] a.在一种或多种具有至少两个异氰酸酯反应性基团和酸基或在与水接触时能够形成酸的基团的异氰酸酯反应性单体ICMA的存在下,将一种或多种具有至少两个异氰酸酯反应性基团的聚合化合物ICP与一种或多种具有至少两个异氰酸酯反应性基团的单体ICM混合,并且在搅拌下将混合物加热到至少60°C、优选至少80°C、更优选至少100°C、最优选至少120°C的温度持续至少10分钟、优选持续至少20分钟;

[0203] b.在使温度保持在60°C至150°C、优选80至140°C、更优选100至135°C时,在10分钟至80分钟、优选20分钟至70分钟、更优选30分钟至60分钟的时间段内将亚化学计量量的一种或多种多官能异氰酸酯I连续加入步骤a)的混合物中,以形成羟基官能的聚氨酯预聚物;

[0204] c.将步骤b)的反应产物保持在120至135°C、优选130至135°C的温度下持续30至90分钟、优选40至80分钟、更优选50至70分钟的时间段,并随后冷却至60至100°C、优选70至90°C的温度;

[0205] d.在60°C至130°C、优选70°C至90°C的温度下,任选地在一种或多种化合物ICM和ICMA的存在下,在搅拌下将化学计量过量的另外量的一种或多种多官能异氰酸酯I一次性加入步骤c)的羟基官能的聚氨酯预聚物中,并且在70至150°C的温度下、优选在75至90°C的温度下继续反应至少一小时、优选反应1至3小时的时间段、更优选反应1至2小时的时间段,以形成具有对应于理论值的异氰酸酯值(通过滴定确认)的异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1;

[0206] e.将羰基官能的结构单元A2和任选一种或多种伯胺A22和任选水的混合物一次性加入在70至95°C、优选75至90°C的温度下静置的步骤d)的异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1中,并在所得温度下均化至少10分钟、优选至少15分钟,以将异氰酸酯官能的聚氨酯预聚物A1转化成包含末端羰基的聚氨酯;

[0207] f.将于水中的一种或多种中和剂N一次性加入包含酸基和羰基的步骤e)的聚氨酯

中,并均化至少10分钟、优选至少15分钟,以将酸基转化成相应的盐,从而产生聚氨酯A;

[0208] g. 在至少10分钟、优选至少15分钟内,在剧烈搅拌下将在50至70°C、优选55至65°C的温度下预温热的去离子水连续加入步骤f)的聚氨酯A中,并在50至70°C、优选55至65°C的温度下再均化至少20分钟、优选再均化至少30分钟,以形成聚氨酯A的水性分散体;

[0209] h. 将步骤g)的聚氨酯A的水性分散体冷却至低于40°C、优选低于30°C的温度,并任选地添加多官能化合物B;

[0210] i. 将去离子水加入包含聚氨酯A和任选多官能化合物B的步骤h)的水性分散体中,以将固体含量调节至40+/-1重量%。

[0211] 计算理论异氰酸酯值以及通过滴定确认是本领域技术人员熟知的并且是通常实践。

[0212] 在步骤d)至f)中的一次性添加应理解为在比最终混合物的均化时段短至少50%、优选短至少60%、更优选短至少70%、最优选短至少80%或甚至短至少90%的时间段内添加。

[0213] 在步骤e)中添加的羰基官能的结构单元A2是在分开的反应中通过以下制备的:

[0214] -在50至80°C、优选60至70°C的温度下,在氮气下加热A21直到完全溶解;

[0215] -一次性添加1至45%、优选1至35%摩尔过量的A22;和

[0216] -将A21和A22的混合物加热到60至85°C、优选65至80°C的温度持续1至24小时、优选1至15小时的时段,直到烯属不饱和键完全转化,通过傅立叶变换红外光谱法(FTIR)确认。

[0217] 将A22一次性加入A21中应理解为在比A22和A21的混合物的均化时段短至少50%、优选短至少60%、更优选短至少70%、最优选短至少80%或甚至短至少90%的时间段内添加。

[0218] 本发明的水性分散体优选用于水性涂料组合物中,该组合物还包含一种或多种选自以下组成的组的添加剂:有机溶剂,消泡剂,聚结剂,流动改性剂,流变添加剂,填料,颜料,活性颜料,染料,润湿剂,乳化剂,表面活性剂,增稠剂,热稳定剂,流平剂,防缩孔剂,沉积抑制剂,UV吸收剂和抗氧化剂。

[0219] 可替代地,本发明的水性聚氨酯分散体可用于水性粘合剂组合物中。更具体而言,水性粘合剂组合物可包含水性聚氨酯分散体和一种或多种选自以下组成的组的添加剂:有机溶剂,消泡剂,聚结剂,

[0220] 流动改性剂,流变添加剂,填料,颜料,活性颜料,染料,润湿剂,

[0221] 乳化剂,表面活性剂,增稠剂,热稳定剂,流平剂,防缩孔剂,沉积抑制剂,UV吸收剂和抗氧化剂。

[0222] 可将本发明的水性涂料组合物施用于选自由以下组成的组的多种基材:木材,工程木材,金属,玻璃,布料,复合材料,混凝土,陶瓷,皮革,纸,塑料和泡沫体。

[0223] 可将水性涂料组合物通过包括以下的任何常规方法施用于基材:刷涂,流涂,辊涂,下拉,卷材涂布,幕涂,浸镀,浸涂,喷涂,真空涂布等。

[0224] 通常,将水性涂料组合物以适于获得5至50 μm 、优选8至40 μm 、更优选10至30 μm 、最优选10至20 μm 干膜厚度的液体涂层厚度施用。

[0225] 水性涂料组合物在形成膜期间和/或之后经由形成甲亚胺而提供自交联反应。

实施例

[0226] 以下说明性实施例仅意图例示本发明,而不意图限制或以其它方式限定本发明的范围。

[0227] 实施例1:经由迈克尔加成合成酮官能的结构单元A2

[0228] 在用氮气吹扫的反应器中,装入150.00g (0.8864mol) 固态双丙酮丙烯酰胺 (A21), 并加热至65°C直至材料完全溶解。然后,将略微摩尔过量的72.19g (1.1819mol) 乙醇胺 (A22) 一次性加入反应器中,并在70°C至75°C下搅拌所得反应混合物持续1至4小时,直到通过FTIR测量确认双丙酮丙烯酰胺的双键完全转化。然后,将反应产物冷却至环境温度,并作为未进一步纯化的粗产物在羰基封端的聚氨酯的合成过程中使用。酮官能的结构单元 (A2) 的特征在于3.9894mmol/g的酮含量,5.3193mmol/g的氨基含量和5.3193mmol/g的羟基含量。

[0229] 实施例2和3:经由迈克尔加成合成酮官能的结构单元A2

[0230] 在表1中再现了实施例2至3的酮官能的结构单元A2的组成。实施例2和3的酮官能的结构单元A2是根据实施例1的方法制备的。

[0231] 表1

组分	实施例2	实施例3
双丙酮丙烯酰胺	150.00g (0.8864mol)	150.00g (0.8864mol)
乙醇胺	54.89g (0.8987mol)	---
丁胺	---	86.40g (1.1819mol)
官能度		
酮含量 [mmol/g]	4.3262	3.7496
氨基含量 [mmol/g]	4.3863	4.9996
羟基含量 [mmol/g]	4.3863	0

[0233] 实施例4:包含具有酸式盐侧基和末端羰基的聚氨酯A以及多官能化合物B的水性分散体的合成

[0234] 在用氮气吹扫的反应器中装入275.21g (0.201mol) 聚酯二醇 (ICP) (由18.2%1,6-己二醇、18.1%二乙二醇、11.5%新戊二醇、18.4%间苯二甲酸和33.8%己二酸组成)、0.15g (0.0014mol) 新戊二醇 (ICM) 和31.33g (0.2344mol) 二羟甲基丙酸 (ICMA), 随后加热至130°C, 并在130°C下均化30分钟。然后,在45至60分钟的时段内连续添加26.10g (0.1499mol) 甲苯二异氰酸酯 (I), 使得最终反应温度一直保持在130至135°C。一旦添加了全部量的甲苯二异氰酸酯 (I), 则将所得反应混合物保持在130°C至135°C持续一小时, 并随后冷却至80°C。然后,将101.31g (0.4147mol) 四甲基间苯二亚甲基二异氰酸酯 (TMXDI) (I) 一次性加入反应器中, 并在80°C至85°C下搅拌所得反应混合物直到达到通过滴定确认的理论异氰酸酯值。此步骤的典型反应时间是在80°C至85°C的温度下1至2小时。一旦通过滴定确认了理论异氰酸酯值, 将实施例1的酮官能的结构单元 (A2) 于9.92g去离子水中的混合物一次性加入反应混合物中, 并在最终反应温度下均化15分钟。随后, 将于100g去离子水中的二甲基乙醇胺中和剂 (N) 一次性加入反应器中, 并在最终反应温度下均化15分钟。然后, 在15分钟的时段内在剧烈搅拌下将预温热至60°C的550g去离子水连续加入反应器中, 并在60°C下使所得乳液再均化另外30分钟。然后, 将反应混合物冷却至低于40°C的温度, 并且添加

15.31g (0.087mol) 己二酸二酰肼 (B) 并均化15分钟。通过添加62.42g去离子水将最终乳液的固体含量调节至40+/-1%。聚氨酯分散体的特征在于40.1重量%的固体含量,7.6的pH (10%水溶液),25nm的Z均粒度和1802mPa.s的动态粘度。固态未中和聚氨酯(A)的特征在于10,030g/mole的重均分子量 (Mw),368mmol/kg的酮含量,490mmol/kg的羟基含量,和490mmol/kg的酸含量。

[0235] 实施例5至9:包含具有酸式盐侧基和末端羰基的羰基封端的聚氨酯A以及多官能化合物B的水性分散体的合成

[0236] 在表2中再现了实施例5至9的包含具有酸式盐侧基和末端羰基的聚氨酯A以及多官能化合物B的水性分散体的组成。实施例5至9的水性分散体是根据实施例4的方法制备的。

[0237] 表2

[0238]

组分	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
聚酯二醇 (ICP)	275.21 g	275.21 g	275.21 g	275.21 g	275.21 g
新戊二醇 (ICM)	0.15 g (0.0014 mol)	0.15 g (0.0014 mol)	0.15 g (0.0014 mol)	0.15 g (0.0014 mol)	0.15 g (0.0014 mol)
二羧甲基丙酸 (ICMA)	31.44 g (0.2344 mol)	31.44 g (0.2344 mol)	31.44 g (0.2344 mol)	31.44 g (0.2344 mol)	31.44 g (0.2344 mol)
甲苯二异氰酸酯 (I)	26.10 g (0.1499 mol)	26.10 g (0.1499 mol)	26.10 g (0.1499 mol)	26.10 g (0.1499 mol)	26.10 g (0.1499 mol)
四甲基间苯二亚甲基二异氰酸酯 (TMXDI) (I)	101.31 g (0.4147 mol)	101.31 g (0.4147 mol)	101.31 g (0.4147 mol)	101.31 g (0.4147 mol)	140.42 g (0.5784 mol)
实施例 1 (A2)	44.08 g (0.1759 mol 酮; 0.2345 mol 胺; 0.2345 mol 羟基)	44.08 g (0.1759mol 酮; 0.2345 mol 胺; 0.2345mol 羟基)	44.08 g (0.1759mol 酮; 0.2345 mol 胺; 0.2345 mol 羟基)	---	---
实施例 3 (A2)	---	---	---	46.88 g (0.1758mol 酮; 0.2344 mol 胺)	106.92 g (0.4009 mol 酮; 0.5346 mol 胺)
乙醇胺 (A22)	---	---	---	---	---

去离子水	9.92 g	9.92 g	9.92 g	9.92 g	22.62 g
二甲基乙醇胺(N)	---	---	---	18.21 g (0.2043 mol)	18.21 g (0.2043 mol)
三乙胺(N)	20.67 g (0.2043 mol)	---	---	---	---
Genamin Gluco 50 (N)	---	86.21 g (0.2043 mol)	---	---	---
氢氧化钾(N)	---	---	12.49 g (0.2227 mmole)	---	---
去离子水	550 g	550 g	550 g	550 g	700 g
己二酸二酰肼(B)	15.31 g (0.0879 mol)	15.31 g (0.0879 mol)	15.31 g (0.0879 mol)	15.31 g (0.0879 mol)	34.92 g (0.2005 mol)
去离子水	60.00 g	100.00 g	100.00 g	66.00 g	82.00 g
测试参数					
固体含量[重量%]	40.5	39.7	39.5	40.1	39.8
pH (10%水溶液)	7.4	7.2	7.4	7.6	8.2
平均粒度[nm]	33	28	26	41	129
动态粘度(100 1/s; 23℃) [mPa.s]	4645	61	500	130	74
GPC 所测分子量					
Mw [g/mol]	11,290	9,651	10,610	10,420	7,690
计算值					
固态 PU 的酮含量	368 mmol/kg	368 mmol/kg	368 mmol/kg	365 mmol/kg	691 mmol/kg
固态 PU 的酮当量	2717 g/eq	2717 g/eq	2717 g/eq	2740 g/eq	1447 g/eq
固态 PU 的 OH 含量	490 mmol/kg	490 mmol/kg	490 mmol/kg	0 mmol/kg	0 mmol/kg
固态 PU 的 OH 当量	2041 g/eq	2041 g/eq	2041 g/eq	-	-
固态 PU 的 OH 值	27.5 mg KOH/g	27.5 mg KOH/g	27.5 mg KOH/g	0 mg KOH/g	0 mg KOH/g
固态 PU 的酸含量	490 mmol/kg	490 mmol/kg	490 mmol/kg	487 mmol/kg	404 mmol/kg
固态 PU 的酸当量	2041 g/eq	2041 g/eq	2041 g/eq	2053 g/eq	2475 g/eq

[0239] 比较实施例10至12

[0241] 在表3中列举了根据实施例4的方法制备的比较实施例10至12的水性分散体的组成,不同之处在于:

[0242] -对于比较实施例10,在二次添加多异氰酸酯I之前将实施例2的酮官能的结构单元A2加入羟基官能的聚氨酯预聚物中,同时将烷醇伯胺A22加入由多异氰酸酯I二次加入羟基官能的聚氨酯预聚物产生的异氰酸酯封端的聚氨酯A1中;最终聚氨酯是包含侧羰基的羟基封端的聚氨酯;

[0243] -对于比较实施例11,没有添加酮官能的结构单元A2,仅将烷醇伯胺A22加入异氰酸酯封端的聚氨酯A1中;最终聚氨酯是不包含羰基的羟基封端的聚氨酯;

[0244] -对于比较实施例12,没有添加酮官能的结构单元A2,仅将烷基伯胺A22加入异氰酸酯封端的聚氨酯A1中;最终聚氨酯是不包含羰基的烷基封端的聚氨酯。

[0245] 表3

组分	比较实施例 10	比较实施例 11	比较实施例 12
聚酯预聚物(ICP)	235.0 g	275.21 g	275.21 g
新戊二醇(ICM)	0.15 g (0.0014 mol)	0.15 g (0.0014 mol)	0.15 g (0.0014 mol)
二羟甲基丙酸(ICMA)	31.44 g (0.2344 mol)	31.44 g (0.2344 mol)	31.44 g (0.2344 mol)
甲苯二异氰酸酯(I)	22.29 g (0.1280 mol)	26.10 g (0.1499 mol)	26.10 g (0.1499 mol)
实施例 2 (A2)	40.49 g (0.1752 mol 酮; 0.1776 mol 胺; 0.1776 mol 羟基)	---	---
四甲基间苯二亚甲基二异氰酸酯(I)	142.43 g (0.5830 mol)	101.31 g (0.4147 mol)	101.31 g (0.4147 mol)
乙醇胺(A22)	14.32 g (0.2344 mol 胺; 0.2344 mol 羟基)	14.32 g (0.2344 mol 胺; 0.2344 mol 羟基)	---
正丁胺(A22)	---	---	17.13 g (0.2344 mol 胺)
去离子水	9.92 g	9.92 g	9.92 g
二甲基乙醇胺(N)	18.21 g (0.2043 mol)	18.21 g (0.2043 mol)	18.21 g (0.2043 mol)
去离子水	100 g	100 g	100 g
去离子水	550 g	500 g	500 g
己二酸二酰肼(B)	15.31 g (0.0879 mol)	---	---
去离子水	74.08 g	44.67 g	48.78 g
测试参数			
固体含量 [重量%]	39.7	40.0	40.0
pH (10%水溶液)	7.5	7.3	7.8
平均粒度[nm]	28	30	357
动态粘度	5352	70	105

[0246]

(100 1/s; 23℃) [mPa.s]			
GPC 所测分子量			
Mw [g/mol]	7,625	9,051	10,570
计算值			
固态 PU 的酮含量	360 mmol/kg	0 mmol/kg	0 mmol/kg
固态 PU 的酮当量	2778 g/eq	-	-
固态 PU 的 OH 含量	482 mmol/kg	523 mmol/kg	0 mmol/kg
固态 PU 的 OH 当量	2075 g/eq	1912 g/eq	-
固态 PU 的 OH 值	27.0 mg KOH/g	29.3 mg KOH/g	0 mg KOH/g
固态 PU 的酸含量	482 mmol/kg	523 mmol/kg	519 mmol/kg
固态 PU 的酸当量	2075 g/eq	1912 g/eq	1926 g/eq
固态 PU 的酸值	27.0 mg KOH/g	29.3 mg KOH/g	29.1 mg KOH/g

[0247]

[0248] 涂料配制物,涂料施用,测试结果

[0249] 施用测试是用于多种应用像汽车内饰和家居用品中使用的ABS/PC塑料板(

BAYBLEND® T65XF, Covestro AG) 进行的。已制备了以下配制物:

[0250] 实施例13:底漆配制物的制备

[0251] 底漆涂料配制物是根据表4中的配方由实施例4、8和9以及比较实施例10、11和12的水性聚氨酯分散体制备的。

[0252] 表4

步骤	编号	组分(成分)	量(份)	
[0253]	1	实施例 4、8、9, 比较实施例 10、比较实施例 11 和比较实施例 12 的 PUD 粘结剂	32.8	
		二甲基乙醇胺(DMEA)/10%水	1.2	
		脱矿质水	8.8	
	2	丙烯酸类增稠剂(RHEOVIS® AS 1130)	7.1	
		硅酸盐增稠剂(LAPONITE® RD)	11.5	
		脱矿质水	8.0	
	3	金属颜料(STAPA® IL HYDROLAN® S 2100)	3.8	
		颜料润湿添加剂(ADDITOL® XL 250)	0.2	
		丁基乙二醇	5.6	
	4	蜡添加剂(ULTRALUBE® E500V)	6.2	
	5	异丁醇	1.6	
	6	二甲基乙醇胺(DMEA)/10%水	1.0	
		脱矿质水	12.2	
			总计	100.0

[0254] 将二甲基乙醇胺溶液(于去离子水中的10%强度溶液)和去离子水(Q1部分)加入实施例4、8、9和比较实施例10、11、12的水性聚氨酯分散体中,并且利用机械搅拌器在 900min^{-1} 下均化。在搅拌十五分钟后,添加于去离子水中的10%强度的丙烯酸类共聚物增稠剂溶液(**RHEOVIS®** AS1130, BASF AG)、3%强度的硅酸盐增稠剂溶液(**LAPONITE®** RD, BYK AG)和另外的去离子水(Q2部分),并且在 900min^{-1} 下再均化10分钟。铝片浆料(Q3部分)是在分开的步骤中,通过装入铝片(二氧化硅包封的铝片, **HYDROLAN®** S-2100, Eckart GmbH),添加阴离子润湿剂(ADDITOL **XL®** 250, allnex GmbH)和丁基乙二醇,并且利用机械搅拌器在 600min^{-1} 下均化30分钟制备的。然后,在 900min^{-1} 的搅拌下将均化的Q3部分加入预混的Q1和Q2部分,并再均化20分钟。

[0255] 将以这种方式制备的底漆在环境温度(23°C)下放置12小时。然后添加Q4部分(蜡添加剂)和Q5,并在 900min^{-1} 下再均化5分钟。最后用Q6部分完成配制物,并在 700min^{-1} 下再均化5分钟。

[0256] 实施例14:清漆配制物的制备

[0257] 根据表5中的配方制备了二组分清漆组合物。

[0258] 表5

步骤	组分(成分)	量(份)
X	MACRYNAL® SM 510N/65BACX (allnex)	52.0
	丁基乙酸酯:溶剂石脑油:二甲苯= 60:15:25	8.4
	流动/流平添加剂(ADDITOL® VXL 4930N, allnex)	0.1
Y	HDI 异氰酸酯三聚体(DESMODUR® N3390, Covestro AG)	19.1
	丁基乙酸酯	5.5
Z	丁基乙酸酯:溶剂石脑油:二甲苯= 60:15:25	14.9
	总计	100.0

[0260] 将X部分的各组分在700min⁻¹下混合15分钟。在施用前,将稀释于丁基乙酸酯中的HDI异氰酸酯三聚体交联剂(DESMODUR®N3390,Coverstro AG)的预混物(Y部分)加入混合的X部分中。最后利用Z部分中的预混溶剂组合物,将喷涂调节至21秒(23℃下DIN 4杯,DIN EN ISO 2431)。

[0261] 实施例15:试验板的制备

[0262] 包含实施例13的底漆和实施例14的清漆的ABS/PC塑料板在表6中表示。

[0263] 利用约1.5-2.0bar气压的气动喷枪(SATA RP 3000/4000/5000)施用涂料配制物。首先,以约17+/-2μm的干膜厚度施用底漆配制物。在施用后是十分分钟的晾干时间,随后对所施用底漆配制物进行在60℃下10分钟的烘烤步骤。在烘烤步骤后即刻以约40-45μm的干膜厚度施用清漆配制物。在10分钟的晾干时间后,在烘箱中在80℃下使全部板固化30分钟,随后是在70℃下12小时的后固化步骤。

[0264] 表6

板	底漆	清漆
1	基于实施例4的实施例13	实施例14
2	基于实施例8的实施例13	实施例14
3	基于实施例9的实施例13	实施例14
4	基于比较实施例10的实施例13	实施例14
5	基于比较实施例11的实施例13	实施例14
6	基于比较实施例12的实施例13	实施例14

[0266] 实施例16:耐湿性测试

[0267] 根据Volkswagen标准TL 226,将板1至6暴露于在90+/-2℃和高于96%的相对湿度的湿度箱中,进行72小时的耐湿性测试(水解老化)。在测试后,在室温下调节试验板4小时,之后评估层间粘附性。用胶带拉脱进行划格法试验(DIN EN ISO 2409)评估了底漆与清漆之间的层间粘附性,其中0=完全粘附,和5=完全分层。测试结果在表7中表示。

[0268] 表7

板	BC-CC	
	前	后
1	1	0
2	3	3
3	3	2
4	5	5
5	5	5
6	5	5

[0269]

[0270] 如表7中显示的,在多层(底漆-清漆)体系中使用根据本发明的新型水性聚氨酯分散体作为底漆层出乎意料地产生了在耐热水测试后显著改进的层间粘附性。