

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510131646.4

[51] Int. Cl.

*C08G 18/10 (2006.01)*

*C08G 18/48 (2006.01)*

*C08G 18/72 (2006.01)*

*C09D 175/04 (2006.01)*

*D06M 15/564 (2006.01)*

*B05D 7/12 (2006.01)*

[43] 公开日 2006年7月12日

[11] 公开号 CN 1800232A

[22] 申请日 2005.12.12

[21] 申请号 200510131646.4

[30] 优先权

[32] 2004.12.13 [33] DE [31] 102004060139.9

[71] 申请人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 T·里谢尔 G·库雷克

H·卡斯尔曼 T·费勒

T·芒兹梅 D·-I·舒策

H·布卢姆 H·-G·穆勒

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

高固体聚氨酯-聚脲分散体

[57] 摘要

本发明涉及一种粒径分布具有两个不连续的最大值的水性聚氨酯-聚脲分散体，其特征在于细颗粒部分的最大值在 51 纳米至 150 纳米之间，粗颗粒部分的最大值在 160 纳米至 700 纳米之间。本发明还涉及一种制备聚氨酯-聚脲分散体、含有这些聚氨酯-聚脲分散体的涂料组合物和由这些涂料组合物制得的涂布过的基材。

1.一种水性聚氨酯-聚脲分散体,其粒径分布具有两个不连续的最大值,其特征在在于:细颗粒部分的最大值在 51 纳米至 150 纳米之间,粗颗粒部分  
5 的最大值在 160 纳米至 700 纳米之间。

2.如权利要求 1 所述的水性聚氨酯-聚脲分散体,其特征在在于,所述细颗粒部分的聚氨酯颗粒的粒径在 5 纳米至 300 纳米之间。

3.如权利要求 1 所述的水性聚氨酯-聚脲分散体,其特征在在于,所述细颗粒部分的聚氨酯颗粒的粒径在 10 纳米至 275 纳米之间。

10 4.如权利要求 1 所述的水性聚氨酯-聚脲分散体,其特征在在于,所述粗颗粒部分的聚氨酯颗粒的粒径在 125 纳米至 1250 纳米之间。

5.如权利要求 1 所述的水性聚氨酯-聚脲分散体,其特征在在于,所述粗颗粒部分的聚氨酯颗粒的粒径在 160 纳米至 1000 纳米之间。

15 6.如权利要求 1 所述的水性聚氨酯-聚脲分散体,其特征在在于,所述分散体含有 10 重量%至 50 重量%的细颗粒部分、50 重量%至 90 重量%的粗颗粒部分,细颗粒部分和粗颗粒部分的总重量分数加起来等于 100 重量%。

7.如权利要求 1 所述的水性聚氨酯-聚脲分散体,其特征在在于,固体含量在 50 重量%至 70 重量%之间。

20 8.如权利要求 1 所述的水性聚氨酯-聚脲分散体,其特征在在于,固体含量在 55 重量%至 65 重量%之间。

9.如权利要求 1 所述的水性聚氨酯-聚脲分散体,其特征在在于,粘度为 1mPa.s 至 1500mPa.s。

10.如权利要求 1 所述的水性聚氨酯-聚脲分散体,其特征在在于,分散体不含有外来的乳化剂。

25 11.一种如权利要求 1 所述的水性聚氨酯-聚脲分散体的制备方法,其包括:以异氰酸酯基团对异氰酸酯-活性基团的当量比为 1.0 至 3.5 使选自 I.1)、I.2)、I.3)、I.4)、I.5) 和 I.6) 的组分反应,形成不含有脲基团的异氰酸酯官能预聚物,随后使其余的异氰酸酯基团与链延长剂或链封端剂在其分散

在水中之前、分散在水中之时或分散在水中之后反应，其中 $=N^+=$ 、 $=S^+-$ 、 $-COO^-$ 或 $-SO_3^-$ 或 $PO_3^{2-}$ 基团的量为每100克树脂固体中0.1至15毫当量，其中选自I.3)至I.6)的氨基官能化合物中的氨基对游离异氰酸酯基团的当量比为40%至150%，其中

- 5 I. 1) 为多异氰酸酯，
  - I. 2) 为数均分子量为200克/摩尔至8000克/摩尔的多元醇。
  - I. 3) 为数均分子量为62克/摩尔至400克/摩尔的、共含有两个或多个羟基和/或氨基的低分子量化合物，
    - I. 4) 为含有一个羟基或氨基的化合物，
- 10 I. 5) 为异氰酸酯-活性、离子型或潜离子型亲水化合物，和
  - I. 6) 为异氰酸酯-活性、非离子型亲水化合物。
12. 一种涂料组合物，其包括如权利要求1所述的聚氨酯-聚脲分散体。
13. 一种涂布过的基材，其由如权利要求12所述的涂料组合物制得。
14. 如权利要求13所述的涂布过的基材，其特征在于，所述基材是织物或
- 15 皮革。

## 高固体聚氨酯-聚脲分散体

5

## 背景

**技术领域**

本发明涉及双峰的、高固体聚氨酯分散体，涉及一种制备它们的方法及其应用。

10

**背景技术**

基材越来越多地用水性粘合剂，特别是聚氨酯-聚脲（PU）分散体来涂敷。制备水性 PU 分散体是已知的。与许多其它种类的水性粘合剂不同，PU 分散体特别在对化学品和水的高耐受性、高机械强度、和高拉伸强度和高延展性等方面是性能优越的。现有的聚氨酯-聚脲分散体大部分符合这些需要。这里所述的体系因为存在亲水基团，可以进行自乳化，即它们可分散在水中而不需要添加外来的乳化剂，并且具有单峰粒径分布。所以这些分散体的粘度可保持在维持性能的可接受的范围内，它们通常可从市场上购得，固体含量在 30 重量% 固体至 45 重量% 固体之间。但是，对于用在涂料行业的许多领域中，期望有 15 固体含量非常高的 PU 分散体，这些分散体能够例如简化施涂操作（一次涂布能产生更厚的膜），并且能开启全新的应用或应用领域。

现有的高固体 PU 分散体的缺点在于，在很多情况下它们无法满足其应用的需要。它们一般用大量的外部乳化剂来稳定，并且具有分布较宽的单峰粒径分布和较大的平均粒径。因此，只有通过使用增稠剂来对它们进行保护，才能 25 使它们避免沉淀。因此，这些高固体分散体的性能特征远在所需的水平之下。

从现有技术中已经知道，双峰分散体在它们的粒径分布中具有两个独立的 最大值，而双峰化是一种增加分散体中固体含量的方法。与此相比较，单分散 体系中要么只含有较小的聚合物颗粒，要么只含有较大的聚合物颗粒，因此由

于粘度问题只能导致低固体含量。

US-P4474860 和 US-P 4567099 描述了具有确切双峰粒径分布和低粘度的高固体双峰苯乙烯/丁二烯乳液。相反，聚氨酯-聚脲分散体没有被揭示过。

WO-A 02/070615 描述了具有两个不相连的粒径最大值的双峰水性聚合物分散体。其实施例仅描述了具有双峰粒径分布的初级聚丙烯酸酯分散体的制备。双峰化在两阶段中产生，所得的产物特别适用于纸张涂料。

在由 B. Erdem 等在 2004 年于新奥尔良召开的 International Waterborne, High Solid and Powder Coatings Symposium 上发表的一篇题为 “A detailed understanding of Polyurethane Dispersions, their process and applications” 的论文中，描述了一种通过在连续的制备过程中使用外来表面活性物质来制备高固体分散体的方法。但是，含有外来亲水物质的聚氨酯分散体，经常不能满足漆和涂料组合物或胶粘剂的确切需要。而且，此法不允许双峰分散体的具体制备。引入相对大量的硬链段结构单元也是不可能的，因为此方法可以操控的粘度是非常有限的。

15 本发明的目的是提供兼顾高固体含量和低粘度的聚氨酯-聚脲 (PU) 分散体，并且该分散体不通过外来乳化剂来稳定。

令人惊喜的是，现在已发现通过将粒径保持在界定的比率上，可以得到克服了现有技术缺陷的低粘度的 PU 分散体。

20 必须对双峰分散体中的大颗粒和小颗粒的尺寸加以选择，使它们互相匹配，使涂料组合物既具有较高的固体含量，粘度又较低。如果颗粒太小，固体含量下跌和/或粘度上升；如果颗粒太大，粘度升高，性能和稳定性不够充分。

## 发明内容

25 本发明涉及在粒径分布中具有两个不连续的 (discrete) 的最大值的水性聚氨酯-聚脲分散体，其中细颗粒部分的最大值在 51 纳米至 150 纳米之间，粗颗粒部分的最大值在 160 纳米至 700 纳米之间。

本发明还提供一种制备本发明的聚氨酯-聚脲分散体的方法，所述方法中以异氰酸酯基团对异氰酸酯-活性基团 (isocyanate-reactive groups) 的当量

比为 1.0 至 3.5 使选自 I.1)、I.2)、I.3)、I.4)、I.5) 和 I.6) 的组分反应, 形成不含有脲基团的异氰酸酯官能预聚物, 随后使其余的异氰酸酯基团与链延长剂或链封端剂在其分散在水中之前、分散在水中之时或分散在水中之后反应, 其中  $=N^+=$ 、 $=S^+$ 、 $-COO^-$  或  $-SO_3^-$  或  $PO_3^{2-}$  基团的量为每 100 克树脂固体中 5 0.1 至 15 毫当量, 其中选自 I.3) 至 I.6) 的氨基官能化合物中的氨基对游离异氰酸酯基团的当量比为 40% 至 150% (with amino-functional compounds selected from I.3) to I.6) at an equivalent ratio of amino groups to free isocyanate groups of 40% to 150%), 其中

- I.1) 为多异氰酸酯,
- 10 I.2) 为数均分子量为 200 克/摩尔至 8000 克/摩尔的多元醇。
- I.3) 为数均分子量为 62 克/摩尔至 400 克/摩尔的、共含有两个或多个羟基和/或氨基的低分子量化合物,
- I.4) 为含有一个羟基或氨基的化合物,
- I.5) 为异氰酸酯-活性、离子型或潜离子型亲水化合物, 和
- 15 I.6) 为异氰酸酯-活性、非离子型亲水化合物。

本发明还涉及一种含有本发明的聚氨酯-聚脲分散体的涂料组合物。

本发明还涉及由含有聚氨酯-聚脲分散体的涂料组合物所制备的涂布过的基材。

## 20 具体实施方式

本发明的水性聚氨酯-聚脲分散体在粒径分布中具有两个不连续的的最大值, 其中细颗粒部分的最大值在 51 纳米至 150 纳米之间, 较优的是在 55 纳米至 145 纳米之间, 粗颗粒部分的最大值在 160 纳米至 700 纳米之间, 较优的是在 200 纳米至 700 纳米之间。细颗粒部分的聚氨酯颗粒的粒径为 1 25 纳米至 300 纳米, 较优的是 5 纳米至 300 纳米, 更优的是 10 纳米至 275 纳米。粗颗粒部分的聚氨酯颗粒的粒径为 100 纳米至 1500 纳米, 较优的是 125 纳米至 1250 纳米, 更优的是 160 纳米至 1000 纳米。关于前面所述的粒径, 在任何一个具体的聚氨酯-聚脲分散体中, 粗颗粒部分的最小粒径比细颗粒

部分的最大粒径要大。

双峰 PU 分散体含有 10 重量%至 50%重量的细颗粒部分,较优的是 15 重量%至 45 重量%,更优的是 20 重量%至 40 重量%,双峰 PU 分散体含有的粗颗粒部分为 50 重量%至 90 重量%,较优的是 55 重量%至 85 重量 5 %,更优的是 60 重量%至 80 重量%,粗颗粒部分和细颗粒部分的重量份数的总和等于 100 重量%。本发明的双峰 PU 分散体的粘度为 1 至 1500mPa. s,较优的是 10 至 750mPa. s,更优的是 10 至 500mPa. s。

细颗粒部分的颗粒和粗颗粒部分的颗粒每质量单位带有的电荷数相差悬殊。细颗粒带有的总表面电荷为 50 至 750  $\mu$  eq/g 树脂固体,较优的是 50 10 至 700  $\mu$  eq/g 树脂固体,更优的是 50 至 650  $\mu$  eq/g 树脂固体。粗颗粒部分具有的表面电荷为 1 至 300  $\mu$  eq/g 树脂固体,较优的是 10 至 250  $\mu$  eq/g 树脂固体,更优的是 10 至 200  $\mu$  eq/g 树脂固体,细颗粒部分与粗颗粒部分的表面电荷的差值为 10 至 500  $\mu$  eq/g 树脂固体,较优的是 20 至 450  $\mu$  eq/g 树脂固体,更优的是 20 至 400  $\mu$  eq/g 树脂固体。

15 在制备本发明的聚氨酯-聚脲分散体的过程中,组分 I.1) 至 I.6) 最初以异氰酸酯基团比异氰酸酯-活性基团为 1.0 至 3.5、较优的为 1.1 至 3.0、更优的为 1.1 至 2.5 的当量比反应,形成不含有脲基团的异氰酸酯官能预聚物。留下的异氰酸酯基团与链扩展剂或链封端剂在分散在水中前、分散在水中时或分散在水中后反应,选自 I.3) 至 I.6) 的氨基官能化合物中的氨 20 基对游离异氰酸酯基团的当量比为 40%至 150%、较优的为 50%至 120%、更优的为 60%至 120%。

合适的组分 I.1) 的多异氰酸酯是本领域技术人员已知的、NCO 官能度  $\geq 2$  的芳族、芳脂族、脂族或脂环族多异氰酸酯。

合适的多异氰酸酯的实例为 1,4-丁二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯 25 (HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2,2,4-和/或 2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、同分异构的双(4,4'-异氰酸基环己基)甲烷或具有任何所需的异构体含量的它们的混合物、1,4-亚环己基二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、2,4-和/或 2,6-甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、2,2'-和/

或 2,4'-和/或 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,3-和/或 1,4-双(2-异氰酸基-丙-2-基)苯(TMXDI)和 1,3-双(异氰酸基-甲基)苯(XDI)。

除了上述的多异氰酸酯之外,也可以使用具有脲二酮(uretdione)、异氰脲酸酯、氨基甲酸乙酯、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二异氰酸酯,和每分子中 NCO 基团数大于 2 的未改性多异氰酸酯,例如 4-异氰酸基甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯(壬烷三异氰酸酯)或三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯。

优选的上述类型的多异氰酸酯或多异氰酸酯混合物是那些含有仅与脂族和/或脂环族结合的 NCO 基团、且混合物中平均 NCO 官能度为 2 至 4、较优的为 2 至 2.6、更优的为 2 至 2.4 的。

1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、同分异构的双(4,4'-异氰酸基环己基)甲烷和它们的混合物特别优选用在组分 I.1)中。

可用作化合物 I.2)的合适的多元醇的数均分子量  $M_n$  以 400 至 8000 为佳,600 至 3000 更佳。多元醇具有的羟基数为 22 至 400 毫克 KOH/克、较优的是 30 至 200 毫克 KOH/克,更优的是 40 至 160 毫克 KOH/克,OH 官能度为 1.5 至 6,较优的为 1.8 至 3,更优的为 2。

合适的多元醇包括聚氨酯涂料技术中已知的有机多元醇化合物,诸如聚酯多元醇、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、聚氨酯聚碳酸酯多元醇、聚酯聚碳酸酯多元醇、苯酚/甲醛树脂,和它们的混合物。

合适的聚酯多元醇的实例是已知的二醇和任选的多(三、四)醇与二羧酸和任选的多(三、四)羧酸或羟基羧酸或内酯的缩聚物。替代游离的多羧酸,也可以使用相应的多羧酸的酐或相应的多羧酸与低级醇形成的酯来制备聚酯。合适的二醇的实例包括乙二醇、丁二醇、二甘醇、三甘醇、聚亚烷基二醇如聚乙二醇,合适的还有丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇或羟基新戊酸新戊二醇酯,优选的是上述最后三种化合物中的一种。合适的多元醇包括三羟甲基丙烷、丙三醇、赤藓醇、季戊四醇、三羟



甲基苯或三羟乙基异氰脲酸酯。

合适的二羧酸的例子包括邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、环己烷二羧酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、戊二酸、四氯邻苯二甲酸、马来酸、富马酸、衣康酸、丙二酸、辛二酸、2-甲基丁二酸、3,3-二乙基戊二酸和2,2-二甲基丁二酸。也可以使用这些酸的酸酐。依据本发明，酸酐被“酸”这一表述所包括。也可以使用一元羧酸，诸如苯甲酸和己烷甲酸，前提是多元醇的平均官能度要大于2。优选的是饱和脂族或芳族酸，诸如己二酸或间苯二甲酸。可以以相对少的量使用的合适的多羧酸是偏苯三酸。

10 用来制备聚酯多元醇的合适的羟基酸包括羟基己酸、羟基丁酸、羟基癸酸和羟基硬脂酸。可以使用的内酯包括己内酯和丁内酯。

组分 I.2) 的化合物可包括至少一部分伯氨基或仲氨基作为 NCO-活性基团。

适合作为组分 I.2) 的还有聚碳酸酯多元醇，由碳酸衍生物（诸如碳酸二苯酯或碳酸二甲酯）或光气与多元醇—优选二醇—反应制得。合适的二醇包括乙二醇、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、1,4-二羟甲基环己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇、二丙二醇、聚丙二醇、三丁二醇、聚丁二醇、双酚 A、四溴双酚 A 以及内酯改性的二醇。二醇组分优选含有 40 重量%至 100 重量%的己二醇，以 1,6-己二醇和/或己二醇衍生物为佳，优选那些含有醚基团或酯基团以及 OH 端基的。实例是由 1 摩尔的己二醇与至少 1 摩尔、较佳的是 1 摩尔至 2 摩尔的己内酯反应、或通过己二醇自身的醚化形成二或三己二醇而得到的产物。也可以使用聚醚聚碳酸酯二醇。

25 聚碳酸酯多元醇应该基本上是直链形的。但是，如果引入多官能组分，特别是引入了低分子量的醇，结果它们可任选具有较低程度的支化。适用于此目的的化合物的实例包括丙三醇、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、1,2,4-丁三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、对环己二醇、甘露醇、山梨醇、甲基苷、1,3,4,6-二失水己糖醇。

适合用作组分 I.2) 的聚醚多元醇是聚氨酯化学中已知的聚四亚甲基二醇聚醚, 其可通过用阳离子开环的四氢呋喃的聚合反应来制备。也合适的是例如使用引发分子由氧化苯乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或表氯醇—优选环氧丙烷—制得的聚醚多元醇。

5 用于合成聚氨酯树脂的低分子量多元醇 I.3) 通常具有硬化和/或支化聚合物链的效果。它们优选具有的分子量为 62 至 200。合适的多元醇 I.3) 可包含脂族、脂环族或芳族基团。实例包括每分子中最多有约 20 个碳原子的低分子量多元醇, 诸如乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙  
10 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、氢醌二羟基乙基醚、双酚 A (2,2-双(4-羟基苯基)丙烷)、氢化双酚 A (2,2-双(4-羟基环己基)丙烷)、三羟甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、和它们的混合物, 和其它任选的低分子量多元醇 I.3)。也可以使用酯二醇, 诸如  $\alpha$ -羟丁基- $\epsilon$ -羟基己酸的酯、 $\omega$ -羟己基- $\gamma$ -羟基丁酯、己二酸  $\beta$ -羟基乙基酯或对苯二甲酸双( $\beta$ -羟乙基)酯。

15 二胺或多胺以及酰肼也可用作 I.3)。实例包括乙二胺、1,2-和 1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、异佛尔酮二胺、2,2,4-和 2,4,4-三甲基六亚甲基二胺的同分异构体混合物、2-甲基五亚甲基二胺、二亚乙基三胺、1,3-和 1,4-亚二甲苯二胺、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -四甲基-1,3-和 1,4-亚二甲苯二胺和 4,4-二氨基二环己基甲烷、二甲基乙二胺、肼或己二  
20 酸二酰肼。

也适合作为组分 I.3) 的化合物是含有对于 NCO 基团有不同活性的异氰酸酯-活性基团的化合物, 诸如含有伯氨基团也含有仲氨基团的或含有氨基(伯或仲)也含有 OH 基团的。实例包括伯胺/仲胺, 诸如 3-氨基-1-甲基氨基丙烷、3-氨基-1-乙基氨基丙烷、3-氨基-1-环己基氨基丙烷和 3-氨基-1-甲  
25 基氨基丁烷; 醇胺, 诸如 N-氨基乙基乙醇胺、乙醇胺、3-氨基丙醇和新戊醇胺, 优选的是乙醇胺。在制备本发明的 PU 分散体时, 它们可用作链延长剂和/或链封端剂。

本发明的 PU 分散体可任选含有用于链封端的组分 I.4)。合适的化合物

具有一个异氰酸酯-活性基团，诸如一元胺特别是一元仲胺，或一元醇。实例包括乙醇、正丁醇、乙二醇单丁基醚、2-乙基己醇、1-辛醇、1-十二烷醇、1-十六烷醇、甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、月桂胺、硬脂胺、异壬氧基丙胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、N-甲基氨基丙胺、二乙基（甲

5 基）氨基丙胺、吗啉、哌啶、它们的合适的取代衍生物、由二元伯胺和一元羧酸形成的酰胺胺、二元伯胺的单酮亚胺（monoketimes of diprimary amines）、和伯/叔胺，诸如 N,N-二甲基-氨基丙胺。

离子或潜力型亲水化合物 I.5)包括所有含有至少一个异氰酸酯-活性基团、并且也具有至少一个官能度，诸如-COOY、SO<sub>3</sub>Y、-PO(OY)<sub>2</sub>(其中 Y

10 是 H、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>或金属阳离子)、-NR<sub>2</sub>、-NR<sub>3</sub><sup>+</sup> (R=H、烷基、芳基)，它们与含水介质作用，达到取决于 pH 的离解平衡，并且在此情况下携带负电荷、正电荷或不带电荷。优选的异氰酸酯-活性基团是羟基或氨基。

用作 I.5) 的合适的离子或潜离子型亲水化合物包括单羟基羧酸和二羟基羧酸、单氨基羧酸和二氨基羧酸、单羟基磺酸和二羟基磺酸、单氨基磺

15 酸和二氨基磺酸、单羟基磷酸和二羟基磷酸、单氨基磷酸和二氨基磷酸、和这些酸的盐。实例包括二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、羟基新戊酸、N-(2-氨基乙基)-β-丙氨酸、2-(2-氨基乙基氨基)乙磺酸、乙二胺-丙-或丁磺酸、1,2-或 1,3-丙二胺-β-乙磺酸、苹果酸、柠檬酸、乙二醇酸、乳酸、氨基乙酸、丙氨酸、牛磺酸、赖氨酸、3,5-二氨基苯甲酸、IPDI 与丙烯酸的加

20 合物（EP-A 0916647，实施例 1）及其碱金属和/或铵盐、亚硫酸氢钠与丁-2-烯-1,4-二醇的加合物、聚醚磺酸酯、和 2-丁烯二醇和 NaHSO<sub>3</sub> 的丙氧基化加合物（例如，描述在 DE-A 2446440 中，第 5-9 页，通式 I-III）。合适的还有含有可以转化为阳离子基团的化合物，实例是基于胺的单元，诸如 N-甲基二乙醇胺。另外还可以使用例如描述在 WO-A-01/88006 中的环己基

25 氨基丙磺酸（CAPS）作为组分 I.5 的化合物。

优选的离子或潜离子性化合物 I.5)是那些含有羧基或羧酸根和/或磺酸根基团作为离子或潜离子基团的化合物，诸如 N-(2-氨基乙基)-β-丙氨酸的盐、2-(2-氨基乙基氨基)乙磺酸、IPDI 和丙烯酸的加合物（EP-A 0916647，

实施例 1) 和二羟甲基丙酸。

合适的用作组分 I.6) 的非离子型亲水化合物包括含有至少一个羟基或氨基的聚氧化烯醚。这些聚醚含有 30 重量%至 100 重量%的衍生自环氧乙烷的单元。非离子型亲水化合物 I.6) 还包括每分子中含有平均 5 至 70 个、  
5 较优的是 7 至 55 个环氧乙烷基团的单官能聚环氧烷聚醚醇, 可依据已知的方法通过合适的起始分子的烷氧化化来得到 (例如, 在 **Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie**, 第四版, 第 19 卷, **Verlag Chemie, Weinheim**, 第 31-38 页。

合适的起始分子包括饱和一元醇如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正  
10 丁醇、异丁醇、仲丁醇、同分异构的戊醇、己醇、辛醇和壬醇、正癸醇、正十二烷醇、正十四烷醇、正十六烷醇、正十八烷醇、环己醇、同分异构的甲基环己醇、羟基甲基环己烷、3-乙基-3-羟甲基-环氧丙烷、四氢糠醇、二亚乙基二醇单烷基醚 (诸如二甘醇单丁基醚)、不饱和醇 (诸如烯丙基醇、1,1-二甲基烯丙基醇或油醇)、芳香醇 (诸如苯酚、同分异构的甲酚或  
15 甲氧基苯酚)、芳脂族醇 (诸如苯甲醇、茴香醇或肉桂醇)、一元仲胺 (诸如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二异丙基胺、二丁胺、双(2-乙基己基)胺、N-甲基-和 N-乙基环己基胺或二环己胺)、和杂环仲胺如吗啉、吡咯烷、哌啶或 1H-吡唑。优选的起始分子是饱和一元醇。特别优选使用二甘醇单丁基醚作为起始分子。

20 适用于烷氧化反应的环氧化物优选环氧乙烷和环氧丙烷, 它们可依次或以混合物的形式使用在烷氧化反应中。

聚环氧烷聚醚醇是纯聚环氧乙烷聚醚或混合聚环氧烷聚醚, 其中至少 30 摩尔%、较优的是至少 40 摩尔%的环氧烷单元是环氧乙烷单元。优选的非离子型化合物是含有至少 40 摩尔%的环氧乙烷单元和不超过 60 摩尔%  
25 的环氧丙烷单元的单官能混合聚环氧烷聚醚。

以组分 I.1) 至 I.6) 的重量为基准计, 优选使用 5 重量%至 40 重量%的组分 I.1)、55 重量%至 95 重量%的组分 I.2)、组分 I.3)和 I.4)共占 0.5 重量%至 20 重量%、0.1 重量%至 5 重量%的组分 I.5)、0 重量%至 20 重量

％的组分 I.6)，其中组分 I.5) 和 I.6) 的总和为 0.1 重量％至 25 重量％，所有组分的总和为 100 重量％。

以组分 I.1) 至 I.6) 的重量为基准计，更优选使用 5 重量％至 35 重量％的组分 I.1)、60 重量％至 90 重量％的组分 I.2)、组分 I.3) 和 I.4) 共占 0.5 重量％至 15 重量％、0.1 重量％至 4 重量％的组分 I.5)、0 重量％至 15 重量％的 I.6)，其中组分 I.5) 和 I.6) 的总和为 0.1 重量％至 19 重量％，所有组分的总和为 100 重量％。

以组分 I.1) 至 I.6) 的重量为基准计，最优选使用 10 重量％至 30 重量％的组分 I.1)、65 重量％至 85 重量％的组分 I.2)、组分 I.3) 和 I.4) 共占 0.5 重量％至 14 重量％、0.1 重量％至 3.5 重量％的组分 I.5)、0 重量％至 10 重量％的 I.6)，其中组分 I.5) 和 I.6) 的总和为 0.1 重量％至 13.5 重量％，所有组分的总和为 100 重量％。

制备水性 PU 分散体 (I) 的过程可以一步或多步均相进行，或者若是多步反应的话，部分地在分散相中进行。在组分 I.1) -I.6) 加成聚合反应之后，完成或部分地进行分散、乳化或溶解的步骤。在此之后，任选地，在分散相中进一步进行加成聚合或改性反应。

为了制备本发明的水性 PU 分散体，可使用任何已知的方法，诸如预聚物混合法、丙酮法或熔融分散法。优选地，本发明的 PU 分散体由丙酮法制备。

为了通过丙酮法制备 PU 分散体 (I)，不含有伯氨基或仲氨基的组分 I.2) 至 I.6) 和用于制备异氰酸酯官能聚氨酯预聚物的多异氰酸酯组分 I.1) 一般作为首批进料，任选地，其全部或部分用与水混溶但对异氰酸酯基团是惰性的溶剂稀释，并将其加热到 50℃ 至 120℃。为了加快异氰酸酯加成反应，可以使用聚氨酯化学中已知的催化剂，优选使用二月桂酸二丁基锡。

合适的溶剂是已知的脂族、酮官能溶剂，诸如丙酮或丁酮，溶剂可以不只是在制备开始时加入，也可以任选地在以后分批加入。优选的是丙酮和丁酮。其它的溶剂包括二甲苯、甲苯、环己烷、乙酸丁酯、乙酸甲氧基丙酯，和其它带有醚单元或酯单元的溶剂，溶剂可以全部或部分蒸馏除去，

或者也可以留在分散体中。

随后计量加入组分 I.1)-I.6) 中没有在反应开始时加入的任一组分。

为了制备聚脲聚合物，异氰酸酯基团对异氰酸酯-活性基团的当量比为 1.0 至 3.5，1.1 至 3.0 为佳，1.1 至 2.5 更佳。

- 5 组分 I.1)-I.6) 形成预聚物的反应可以部分或完全进行，优选完全进行。这样得到整体的（无溶剂的）或在溶剂中的含有游离异氰酸酯基团的聚氨酯预聚物。

- 聚氨酯预聚物的制备可同时伴随进行阴离子和/或阳离子分散基团部分或全部形成盐的反应，或者随后再进行此反应，如果该反应在起始分子中还没有进行的话。为了形成阴离子基团，使用如叔胺之类的碱。实例包括每个烷基中含有 1 至 12 个、较优的是 1 至 6 个碳原子的三烷基胺，诸如三甲胺、三乙胺、甲基二乙基胺、三丙胺、N-甲基吗啉、甲基二异丙基胺、乙基二异丙基胺和二异丙基乙基胺。烷基也可含有羟基，如同在二烷基单烷醇胺、烷基二烷醇胺和三烷醇胺中。作为中和剂，也可以任选使用无机碱，诸如氨水或氢氧化钠和/或氢氧化钾。优选的是三乙胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺或二异丙基乙基胺。
- 10
- 15

- 以阴离子基团的摩尔量为基准计，碱的摩尔量为 50% 至 125%，较优的是 70% 至 100%。若为阳离子基团的情况，使用硫酸二甲酯或丁二酸。在只使用带有醚基团的非离子型亲水化合物 I.6) 的情况下，省略中和步骤。
- 20 中和也可与分散同时进行，例如，分散水中含有中和剂的情况。

- 在进一步的反应步骤中，如果还没有发生或只是部分地发生了，则用脂族酮如丙酮或丁酮溶解所得的预聚物。随后，任选将  $\text{NH}_2$  官能和/或  $\text{NH}$  官能组分与剩余的异氰酸酯基团反应。此链扩展/链封端反应可在分散之前在溶剂中、在分散时、或在分散后在水中进行。链延长反应优选在分散于水中之前进行。
- 25

当使用带有  $\text{NH}_2$  基团或  $\text{NH}$  基团的化合物 I.5) 进行链延长反应时，预聚物优选在分散操作前进行链延长。

链延长的程度，即用于链延长的化合物的异氰酸酯-活性基团对预聚物

的游离 NCO 基团的当量比为 40% 至 150%，较优的为 50% 至 120%，更优的为 60% 至 120%。

胺性组分 I.3)、I.4) 和 I.5) 可任选以单独或以混合物的形式、以任何的顺序加入、在本发明过程中能以被水或溶剂所稀释的形式使用。如果水  
5 或有机溶剂用作稀释剂，稀释剂的含量较佳的为 70 重量% 至 95 重量%。

由预聚物制备 PU 分散体发生在链延长后。为了此目的，已溶解和已  
延长链的聚氨酯预聚物通过强剪切力如剧烈搅拌引入到分散水中，或者相反，分散水搅拌加入到预聚物溶液中。优选的是水引入到溶解的预聚物中。  
分散步骤后仍然存在于分散体中的溶剂通常经蒸馏除去。可任选在分散步  
10 骤时除去。

PU 分散体的固体含量为 50 重量% 至 70 重量%，较优的为 55 重量  
% 至 65 重量%，更优的为 58 重量% 至 64 重量%。

本发明的 PU 分散体还可以含有已知的添加剂，诸如抗氧化剂、光稳定剂、乳化剂、消泡剂、增稠剂、填充料、增塑剂、颜料、炭黑溶胶和硅  
15 胶、铝分散体、粘土分散体和石棉分散体、流动控制剂或触变剂。取决于对本发明的 PU 分散体期望的性质和其使用目的，此类填充物存在于最终产物中的量以干组分的总含量为基准计最高达 70%。

也可以使用聚丙烯酸酯对 PU 分散体进行改性。为了此目的，在聚氨酯分散体存在下，进行烯式不饱和单体的乳液聚合。实例包括（甲基）丙  
20 烯酸和具有 1 至 18 个碳原子的醇形成的酯、苯乙烯、乙烯基酯或丁二烯。例如，改性反应描述在 DE-A-1953348、EP-A-0167188、EP-A-0189945、EP-A-0308115 中。单体含有一个或多 g 个烯式双键。另外，单体可含有如羟基、环氧基、羟甲基或乙酰乙酰氧基之类的官能团。

当用 PU 分散体作为涂料组合物时，它们或者单独使用，或者与其它  
25 的水性粘合剂组合使用。合适的水性粘合剂包括聚酯、聚丙烯酸酯、聚环氧化物或聚氨酯聚合物。PU 分散体也可与可辐射固化的粘合剂组合使用，诸如那些描述在 EP-A-0753531 中的。也可以将本发明的 PU 分散体与其它如聚乙酸乙烯酯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚氯乙烯、聚丙烯酸酯

和共聚物分散体之类的阴离子型或非离子型分散体掺混。

本发明的聚氨酯-聚脲分散体也适用于制备水性胶料体系或胶粘剂体系。

合适的基材的实例包括机织和非机织织物、皮革、纸、硬纤维、草、  
5 类纸材料、木材、玻璃、塑料、陶瓷、石头、混凝土、沥青、瓷器、金属或玻璃纤维。优选的基材是织物、皮革、塑料、金属基材或矿物质基材，更优选的是织物和皮革。

本发明的 PU 分散体是稳定的，能够储存和运输的，并可在以后任意  
10 所需时间进行加工的。它们能在相对低的温度即 120℃至 150℃下、在 2 至 3 分钟内固化，得到特别是湿粘合强度很高的涂层。

取决于选择的化学组合物和氨基甲酸乙酯基团的含量，得到性质各不  
15 相同的涂层。因此，可以得到软粘性涂层、具有各种不同硬度的热塑性和橡胶弹性产物、直到包括玻璃硬度的热固性材料。产物的亲水性也会在一定的范围内波动。弹性产物如果没有发生化学交联的话，可在相对高的温  
度 100 至 180℃进行热塑性加工。

因为它们优异的发泡性和良好的耐磨性、耐擦性、抗皱性和耐水解性，  
本发明的 PU 分散体特别适合用在家具装饰、厂房保护和汽车内部设备以及  
用来在单一涂层中产生非常稳定的高泡沫层等领域中的应用，所述的高泡  
沫层否则只能通过溶剂型高固体涂料组合物来得到。

20 本发明还涉及 PU 分散体在家具装饰、厂房保护和汽车内部设备以及  
用来在单一涂层中产生非常稳定的高泡沫层等领域中的应用。

### **实施例：**

除非有相反指示，所有的百分数应理解为重量百分数。

### **使用的组分和缩写**

25 二氨基磺酸盐： $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ （45%，溶剂为水）  
固体含量依据 DIN EN ISO 3251 来确定。

除非有相反指示，NCO 容量法测量依据 DIN EN ISO 11909 来确定。

PU 分散体的性质在如下制得的游离膜上测定：



一膜施涂器，其含有两个可互相间隔一段确切的距离而被固定的抛光辊，在后辊前向该膜施涂器中插入一张剥离纸。使用测隙规调节纸和前辊之间的距离。此距离对应于所得涂层的膜厚（湿），并且调节适应每个涂层的所需加入量。涂布也可在两层或多层涂层中连续进行。

- 5 当施涂个别涂层时，将产物（加入氨水/聚丙烯酸，预先将水性配方调节到粘度为 4500mPa.s）倾倒在纸和前辊之间的夹头上，垂直向下抽离剥离纸，则相应的膜在纸上形成。当施涂两层或更多层涂层时，等每一层涂层干了之后再将其插入膜施涂器中。

100%延伸模量在>100 微米厚的膜上依据 DIN 53504 来确定。

- 10 PU 分散体的平均粒径（所报导的数字为平均数）通过激光相关光谱来确定（设备：Malvern Zetasizer 1000, Malvern Instr.Limited）。

粒径分布通过分析超速离心法来确定，其描述在下列文献中：

1. W. Scholtan, H. Lange, Kolloid-Z. u. Z. Polymer 250 (1972) 782

2. H. G. Müller, Colloid Polym, Sci. 267 (1989) 1113

- 15 得到的分布为质量分布。

分散体的电荷比率通过电导滴定法来确定。将用水稀释过的分散体用 HCl (c (HCl) 通常为 0.1N) 进行酸化（到 pH 约 3；这通常通过加入 2.5 毫升 0.1N 盐酸来实现），在加入非离子型稳定剂（5% Brij 96 溶液）后用 NaOH (c (NaOH) 通常为 0.05N, 不超过 10 毫升) 进行滴定（滴定器：Mettler

- 20 DL21。样品交换器：Mettler Rondo 80, 滴定体积：80-90 毫升）。

- 在滴定过程中确定的导电率和 pH (pH 电极：Schott H61, 传导电极：WTW LTA/KS) 产生特征曲线，从该曲线中可以计算离解程度作为 pH 的函数。滴定发生在使用的酸基团、使用的中和剂（此情况下是 DMEA）、和在分散制备中形成的弱酸和弱碱基团上。测定的基团位于颗粒表面上或液相中；颗粒内部的“隐藏”电荷不被滴定。按此方法测定的分散体的电荷量指上述结果中的总电荷。若在滴定前用离子交换剂处理分散体，则电荷基团在液相中分离出来。电导定量滴定于是提供的是颗粒表面上的弱酸和弱碱基团的数额（所谓的表面电荷）。
- 25

粘度在 23°C 下依据 DIN EN ISO 3219/A3 来确定。

### **实施例 1：对比例，PU 分散体（组分 I）**

Impranil®DLN：一种基于聚酯的阴离子型亲水单峰 PU 分散体，固体含量为 40%，平均粒径为 100 纳米至 300 纳米，Bayer AG, Leverkusen, 德国。

### **实施例 2：**

将 2210.0 克由己二酸、新戊二醇和己二醇制得的二官能聚酯多元醇（数均分子量为 1700 克/摩尔，OH 数为 66）加热到 65°C。随后，在 65°C，在 5 分钟内，加入 195.5 克 1,6-己二异氰酸酯和 258.3 克异佛尔酮二异氰酸酯的混合物，并将混合物在 100°C 下搅拌直至达到理论 NCO 含量 3.24%。用 4800 克丙酮在 50°C 下溶解已制备结束的预聚物，然后在 5 分钟内计量加入 29.7 克乙二胺、95.7 克二氨基磺酸盐和 602 克水的溶液。随后搅拌 15 分钟。在此之后，在 20 分钟内，加入 1169 克水进行分散。随后通过真空蒸馏除去溶剂，得到储存稳定的、固体含量为 60% 的双峰 PU 分散体。分散体的固体部分由 31% 的细颗粒部分和 69% 的粗颗粒部分组成。粒径分布中细颗粒部分的最大值为 59 纳米；粗颗粒部分的最大值为 385 纳米。细颗粒部分的分散体颗粒的粒径在 20 纳米至 160 纳米之间。粗颗粒部分的颗粒的粒径在 175 纳米至 625 纳米之间。分散体的粘度为 196mPa. s。

分散体通过超速离心法分离为粗颗粒部分和细颗粒部分。细颗粒部分的总表面电荷为 77  $\mu$  eq/克树脂固体。粗颗粒部分的总表面电荷为 35  $\mu$  eq/克树脂固体。

### **实施例 3：**

将 500.0 克由邻苯二甲酸和 1,6-己二醇制得的二官能聚酯多元醇（数均分子量为 2000 克/摩尔，OH 数为 56）加热到 65°C。随后，在 65°C，在 5 分钟内，加入 37.6 克 1,6-己二异氰酸酯和 49.7 克异佛尔酮二异氰酸酯的混合物，并将混合物在 100°C 下搅拌直至达到理论 NCO 含量 2.82%。用 1060 克丙酮在 50°C 下溶解已制备结束的预聚物，然后在 5 分钟内计量加入 4.4 克乙二胺、27.6 克二氨基磺酸盐和 136.3 克水的溶液。随后搅拌 15 分钟。

在此之后，在 20 分钟内，加入 251.2 克水进行分散。随后通过真空蒸馏除去溶剂，得到储存稳定的、固体含量为 59.8% 的双峰 PU 分散体。分散体的固体部分由 35% 的细颗粒部分和 65% 的粗颗粒部分组成。粒径分布中细颗粒部分的最大值为 133 纳米；粗颗粒部分的最大值为 675 纳米。细颗粒部分的分  
5 散的分散体颗粒的粒径在 50 纳米至 250 纳米之间。粗颗粒部分的颗粒的粒径在 300 纳米至 1000 纳米之间。分散体的粘度为 119mPa. s。

分散体通过超速离心法分离为粗颗粒部分和细颗粒部分。细颗粒部分的总表面电荷为 120  $\mu$  eq/克树脂固体。粗颗粒部分的总表面电荷为 80  $\mu$  eq/克树脂固体。

#### 10 **实施例 4:**

将 2159.6 克由己二酸、新戊二醇和己二醇制得的二官能聚酯多元醇(数均分子量为 1700 克/摩尔, OH 数为 66) 和 72.9 克基于环氧乙烷/环氧丙烷 (70/30) 的单官能聚醚(数均分子量为 2250 克/摩尔, OH 数为 25 毫克 KOH/克) 加热到 65°C。随后, 在 65°C, 在 5 分钟内, 加入 241.8 克 1,6-己二异  
15 氰酸酯和 320.1 克异佛尔酮二异氰酸酯的混合物, 并将混合物在 100°C 下搅拌直至达到理论 NCO 含量 4.79%。用 4990 克丙酮在 50°C 下溶解已制备结束的预聚物, 然后在 2 分钟内计量加入 187.1 克异佛尔酮二胺和 322.7 克丙酮的溶液。随后搅拌 5 分钟。在此之后, 在 5 分钟内, 计量挤入 63.6 克二氨基磺酸盐、6.5 克水合肼和 331.7 克水的溶液。加入 1640.4 克水进行  
20 分散。随后通过真空蒸馏除去溶剂, 得到储存稳定的、固体含量为 58.9% 的双峰 PU 分散体。分散体的固体部分由 36% 的细颗粒部分和 64% 的粗颗粒部分组成。粒径分布中细颗粒部分的最大值为 65 纳米; 粗颗粒部分的最大值为 415 纳米。细颗粒部分的分散体颗粒的粒径在 20 纳米至 175 纳米之间。粗颗粒部分的颗粒的粒径在 200 纳米至 800 纳米之间。分散体的粘度  
25 为 32mPa. s。

分散体通过超速离心法分离为粗颗粒部分和细颗粒部分。细颗粒部分的总表面电荷为 83  $\mu$  eq/克树脂固体。粗颗粒部分的总表面电荷为 23  $\mu$  eq/克树脂固体。

**实施例 5:**

将 2100.0 克由 1,6-己二醇制得的二官能聚碳酸酯多元醇(数均分子量为 2000 克/摩尔, OH 数为 56) 和 84.4 克由环氧乙烷/环氧丙烷 (70/30) 制得的单官能聚醚(数均分子量为 2250 克/摩尔, OH 数为 25 毫克 KOH/克)、  
 5 55.4 克新戊二醇和 36.7 克二羟甲基丙酸加热到 75°C。随后, 在 75°C, 在 5 分钟内, 加入 636.2 克 Desmodur W 和 106.1 克异佛尔酮二异氰酸酯的混合物, 并将混合物在 100°C 下搅拌直至达到理论 NCO 含量 2.9%。用 5360 克丙酮在 50°C 下溶解、并用 27.0 克三乙胺中和已制备结束的预聚物。然后  
 10 在 5 分钟内计量加入 22.6 克二亚乙基三胺、23.9 克水合肼和 166 克水的溶液。随后搅拌 15 分钟。在 20 分钟内加入 1863 克水进行分散。随后通过真空蒸馏除去溶剂, 得到储存稳定的、固体含量为 60.1% 的双峰 PU 分散体。分散体的固体部分由 33% 的细颗粒部分和 67% 的粗颗粒部分组成。粒径分布中细颗粒部分的最大值为 63 纳米; 粗颗粒部分的最大值为 493 纳米。细  
 15 颗粒部分的分散体颗粒的粒径在 10 纳米至 200 纳米之间。粗颗粒部分的颗粒的粒径在 200 纳米至 1000 纳米之间。分散体的粘度为 266mPa. s。

分散体通过超速离心法分离为粗颗粒部分和细颗粒部分。细颗粒部分的总表面电荷为 360  $\mu$  eq/克树脂固体。粗颗粒部分的总表面电荷为 30  $\mu$  eq/克树脂固体。

表 1: 机械性能

实施例	100%模量 (MPa)	拉伸强度 (Mpa)	致断延伸率 (%)
1 (对比)	2.0	20	700
2 (本发明)	1.0	14	1300
3 (本发明)	1.2	13	1200
4 (本发明)	3.0	26	1300
5 (本发明)	4.3	43	660

20 基于表 1 所列的数据, 由本发明的分散体制得的涂层与现有技术的涂层相比, 表现出更好的机械性能。

虽然在前文中为了举例说明的目的对本发明进行了详细的描述, 但应

---

理解，这些详细描写仅仅是为了该目的，本领域一般技术人员可对其进行修改，而不背离本发明的精神和范围，除由权利要求书所限制者。