聚氨酯-聚脲水分散体及其制备方法、用途与浆料，聚氨酯手套制备方法及聚氨酯手套

本申请要求于 2024 年 2 月 5 日递交的中国专利申请第 202410166280.7 号的优先权，在此全文引用上述中国专利申请公开的内容以作为本申请的一部分。

技术领域

本公开的实施例涉及聚氨酯-聚脲水分散体、所述聚氨酯-聚脲水分散体的制备方法和用途、包含所述聚氨酯-聚脲水分散体的浆料、以及聚氨酯手套及其制备方法。

背景技术

水性聚氨酯手套具有无毒无味，生产工艺简单的优点，是当今一次性手套研究的热点。因为水性聚氨酯的制备方法与丁腈、乳胶的制备方法有差异，因此决定了水性聚氨酯手套的制备工艺与其有较大差别，尤其是对制备手套过程中使用的含有聚氨酯水分散体的胶料的稳定性。

絮凝法水性聚氨酯手套通常涉及将手套模型在凝固剂溶液浸渍，然后在含有聚氨酯水分散体的胶料中浸渍。絮凝法使用的凝固剂溶液包含高价态的电解质盐，如含有钙离子、镁离子、铝离子的盐，使用过程中难免金属离子会迁移到胶料中，造成胶料稳定性变化，严重时呈果冻状，无法使用。因此，如何提高胶料的运行时间(使用寿命)决定了聚氨酯手套能否实现规模化连续化生产。

因此，本领域中仍然存在如下需求：提供能够有效减少来自凝固剂溶液的金属离子向用于制备手套的含有聚氨酯水分散体的胶料中迁移的方法，使得胶料具有更长的寿命，由此使得手套能规模化连续化生产，同时所制备的手套具有优异的机械性能。

发明内容

本公开实施例至少提供聚氨酯-聚脲水分散体、制备该聚氨酯-聚脲水分散体的方法、该聚氨酯-聚脲水分散体的用途、浆料、聚氨酯手套的制备方法、以及聚氨酯手套。

第一方面，本公开实施例提供了聚氨酯-聚脲水分散体，所述聚氨酯-聚脲水分散体包含分散在水中的具有末端多元羧酸和/或羧酸盐基团的聚氨酯-聚脲。

一种可选的实施方式中，相对于所述聚氨酯-聚脲的总重量计，所述末端多元羧酸和/或羧酸盐基团的含量为 7-30mmol/100g、例如 9 至 27 mmol/100g。

一种可选的实施方式中，所述聚氨酯-聚脲通过包含如下组分的原料经反应制备得到：

组分 a：一种或多种聚醚或聚酯多元醇，所述聚醚或聚酯多元醇的数均分子量为 500 克/摩尔以上；

组分 b：一种或多种多异氰酸酯；

组分 c：一种或多种亲水化合物，所述亲水化合物含有 2-3 个具有与 NCO 反应活性的基团，所述亲水化合物的亲水基团包括离子基团和/或潜离子基团；

任选的组分 d：一种或多种不同于组分 a 的醇类扩链剂，其数均分子量为 300 克/摩尔以下；

组分 e：一种或多种使组分 c 中潜离子基团离子化的化合物，其具有结构式 $R_1R_2R_3N$，其中 R_1-R_3 彼此相同或不同，并且各自独立地选自 H、或者未取代或者被 OH 取代的 C1-C6 烷基、C2-C6 烯基、C2-C6 炔基、或 C5-C6 环烷基；

组分 f：一种或多种含有至少两个选自伯胺基和/或仲胺基的胺基基团的多元胺，其数均分子量为 500 克/摩尔以下；

组分 g：一种或多种与异氰酸酯具有反应性的含有单个选自伯胺基或仲胺基的胺基基团或羟基且含有多个羧基的化合物；

其中所述聚氨酯-聚脲中的末端多元羧酸和/或羧酸盐基团由组分 g 引入。

一种可选的实施方式中，所述聚氨酯-聚脲水分散体的原料中，

- 所述组分 a 为二元醇、三元醇和四元醇中的一种或多种，优选为二元醇，优选地组分 a 的数均分子量为 500 至 6000 克/摩尔、例如 500 至 5000 克

/摩尔；和/或

- 所述组分 b 为具有至少两个、优选两个异氰酸酯基团的芳香族、脂肪族和脂环族多异氰酸酯中的一种或多种；和/或

- 所述组分 c 为选自二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、氨基磺酸盐中的一种或多种，更优选为二羟甲基丙酸；和/或

- 所述组分 d 选自乙二醇、1,2-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、新戊二醇、1,4-二羟基环己烷、1,4-二羟甲基环己烷、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、新戊二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇和 2-乙基-1.3-己二醇的一种或多种；优选地组分 d 选自 1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、新戊二醇和 1,4-环己烷二甲醇中的一种或多种；和/或

- 所述组分 e 为有机叔胺，例如三乙胺、二甲基乙醇胺、三异丙基胺，或者氨，优选地组分 e 为三乙胺；和/或

- 所述组分 f 为数均分子量为 60~500 克/摩尔的多元胺，优选地组分 f 选自乙二胺、1,2-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-己二胺、2-甲基-1,5-二胺、异佛尔酮二胺、4,4-二氨基二环己基甲烷、哌嗪和二乙烯三胺中的一种或多种，更优选地组分 f 为乙二胺和/或异佛尔酮二胺；和/或

- 所述组分 g 的羧基数为 2 以上、例如 3 以上，优选地组分 g 为乙二胺三乙酸。

一种可选的实施方式中，基于组分 a-g 总重量为 100%计，组分 a-g 的重量比例如下：

组分 a: 72-85 重量%;

组分 b: 10-23 重量%;

组分 c: 1.5-4 重量%;

组分 d: 0-3 重量%;

组分 e: 0.1-3 重量%;

组分 f: 0-3 重量%;

组分 g: 0.4-2.5 重量%。

一种可选的实施方式中，所述聚氨酯-聚脲水分散体中的聚氨酯-聚脲的含量为 35 重量%以上，基于聚氨酯-聚脲水分散体的总重量计。

第二方面，本公开实施例提供了制备本公开第一方面的聚氨酯-聚脲水分散体的方法，所述制备方法包括通过如下制备所述聚氨酯-聚脲:

使含有末端异氰酸酯基团、优选至少两个末端异氰酸酯基团的预聚体与含有至少两个选自伯胺基和/或仲胺基的胺基基团的多元胺以及与异氰酸酯具有反应性的含有单个选自伯胺基或仲胺基的胺基基团或羟基且含有多个羧基的化合物反应。

一种可选的实施方式中，所述制备方法包括以下步骤:

- 将组分 a、组分 b、组分 c、任选的组分 d 在第一惰性溶剂中反应得到含有末端异氰酸酯基团、优选至少两个末端异氰酸酯基团的预聚体;
- 任选地加入第二惰性溶剂稀释;
- 加入组分 e 中和，然后加水均匀分散，得到含有惰性溶剂的分散体;
- 向所述含有惰性溶剂的分散体中加入组分 f 和 g 继续反应;
- 脱除惰性溶剂，得到不含惰性溶剂的聚氨酯-聚脲水分散体;
- 任选地，将所述聚氨酯-聚脲中的末端羧基转化为羧酸盐基团，

其中所述第二惰性溶剂与第一惰性溶剂相同或不同。

一种可选的实施方式中，将所述聚氨酯-聚脲中的末端羧基转化为羧酸盐基团的步骤通过如下进行: 向所述不含惰性溶剂的聚氨酯-聚脲水分散体中加入碱性化合物，所述碱性化合物优选为碱金属化合物、更优选为氢氧化钠和/或碳酸钠。

第三方面，本公开实施例提供了本公开第一方面的聚氨酯-聚脲水分散体、或者通过本公开第二方面的方法制备的聚氨酯-聚脲水分散体用于制备絮凝法水性聚氨酯手套用浆料、或者聚氨酯手套的用途。

第四方面，本公开实施例提供了浆料，所述浆料包含本公开第一方面的聚氨酯-聚脲水分散体、或者通过本公开第二方面的方法制备的聚氨酯-聚脲水分散体，交联剂，任选的离子螯合剂以及任选地另外的水。

一种可选的实施方式中，所述交联剂包含多官能度氮丙啶、碳化二亚胺、氨基树脂、山梨醇多缩水甘油醚中一种或多种;

和/或，所述离子螯合剂包含葡萄糖酸钠、酒石酸钠、乙二胺四乙酸二钠、二亚乙基三胺五乙酸钠中一种或多种;

优选地，所述聚氨酯-聚脲水分散体、交联剂、离子螯合剂和所述另外的

水的重量比为 100 : 0.3~1.2 : 0.01~0.5 : 100~200。

第五方面，本公开实施例提供了制备聚氨酯手套的方法，所述聚氨酯手套包括聚氨酯层，所述方法包括使用本公开第四方面的浆料制备聚氨酯层的步骤。

一种可选的实施方式中，所述方法包含如下步骤：

S1：将任选地经清洁处理的手模在凝固剂溶液中浸渍，任选地之后干燥，得到经第一处理的手模；

S2：将经第一处理的手模在权利要求 11-12 任一项所述的浆料中浸渍，任选地之后干燥；任选地重复该浸渍和干燥过程一次或多次，得到经第二处理的手模；

S3：任选地，将经第二处理的手模用水清洁，任选地之后干燥，得到经第三处理的手摸；

S4：任选地，将经第二处理的手模或者经第三处理的手模在爽滑涂层液中浸渍；

S5：卷边、塑化、脱模，得到聚氨酯手套。

一种可选的实施方式中，所述凝固剂溶液包含可溶性盐、脱模剂和水；

优选地，所述可溶性盐选自硝酸钙、氯化钙、硝酸镁、氯化镁、硝酸锌和氯化锌中一种或多种；

优选地，所述可溶性盐、脱模剂和水的重量比为 15~30 : 8~20 : 150~250；

和/或，所述爽滑涂层液包含 PU 涂料、丙烯酸涂料、玉米淀粉涂料、滑石粉涂料中一种或多种；

和/或，步骤 S2 中的浸渍和干燥过程进行至少两次，并且步骤 S2 中的干燥为烘干；优选地，烘干温度为 80-150℃，优选 90~140℃；

和/或，在步骤 S5 的塑化通过在 110~140℃的温度下烘烤 20~40 min 而进行。

第六方面，本公开实施例提供了聚氨酯手套，所述手套包含使用本公开第四方面的浆料为原料制备的聚氨酯层，优选地所述手套通过本公开第五方面所述的方法获得。

具体实施方式

为使本公开实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将对本公开实施例的技术方案进行清楚、完整地描述。显然，所描述的实施例是本公开的一部分实施例，而不是全部的实施例。基于所描述的本公开的实施例，本领域普通技术人员在无需创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例，都属于本公开保护的范围。

如无特殊说明，本说明书中的科技术语的含义与本领域技术人员一般理解的含义相同。

诸如“第一”和“第二”等之类的关系术语仅仅用来将一个与另一个具有相同名称的要素、部件或方法步骤区分开来，而不一定要求或者暗示这些要素、部件或方法步骤之间存在任何这种实际的关系或者顺序。

在本公开中，当在描述数值时使用表述“以上”、“以下”时，例如“...以上(下)”，术语“以上”、“以下”意味着包括所陈述的数值本身。

在本公开中，术语“聚氨酯-聚脲”、“聚氨酯-聚脲共聚物”以及“聚氨酯-聚脲聚合物”具有相同的含义，其均是指含有氨基甲酸酯结构单元和脲结构单元的共聚物并且可互换地使用，并且有时也被简称为“聚氨酯”。

在本公开中，术语“胶料”意指用于制备手套的含有聚氨酯-聚脲水分散体的胶料。

本公开涉及聚氨酯-聚脲水分散体、所述聚氨酯-聚脲水分散体的制备方法和用途，包含所述聚氨酯-聚脲水分散体的浆料，以及聚氨酯手套及其制备方法。

以下将对本公开进行具体说明。

聚氨酯-聚脲水分散体

在第一方面中，本公开提供聚氨酯-聚脲水分散体，所述聚氨酯-聚脲水分散体包含分散在水中的具有末端多元羧酸和/或羧酸盐基团的聚氨酯-聚脲。

在一种优选实施方式中，相对于所述聚氨酯-聚脲的总重量计，所述末端多元羧酸和/或羧酸盐基团的含量为 7.0-30 mmol/100g，优选 9 至 27 mmol/100g，例如可为 7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30 mmol/100g。

在本公开中，如无特别说明，所陈述的末端多元羧酸和/或羧酸盐基团的含量均是相对于所述聚氨酯-聚脲的总重量计。

在一种优选实施方式中，所述聚氨酯-聚脲可通过包含如下组分的原料经反应制备得到：

组分 a：一种或多种聚醚或聚酯多元醇，所述聚醚或聚酯多元醇的数均分子量为 500 克/摩尔以上；

组分 b：一种或多种多异氰酸酯；

组分 c：一种或多种亲水化合物，所述亲水化合物含有 2-3 个具有与 NCO 反应活性的基团，所述亲水化合物的亲水基团包括离子基团和/或潜离子基团；

任选的组分 d：一种或多种不同于组分 a 的醇类扩链剂，其数均分子量为 300 克/摩尔以下；

组分 e：一种或多种使组分 c 中潜离子基团离子化的化合物，其具有结构式 $R_1R_2R_3N$，其中 R_1-R_3 彼此相同或不同，并且各自独立地选自 H、或者未取代或者被 OH 取代的 C1-C6 烷基、C2-C6 烯基、C2-C6 炔基、或 C5-C6 环烷基；

组分 f：一种或多种含有至少两个选自伯胺基和/或仲胺基胺基基团的多元胺，其数均分子量为 500 克/摩尔以下；

组分 g：一种或多种与异氰酸酯具有反应性的含有单个选自伯胺基或仲胺基的胺基基团或羟基且含有多个羧基的化合物；

其中所述聚氨酯-聚脲中的末端多元羧酸和/或羧酸盐基团由组分 g 引入。

组分 a

在本公开的实施方式中，组分 a 为一种或多种聚醚或聚酯多元醇。

组分 a 的羟基官能度可根据需要选择。在优选实施方式中，组分 a 为二元醇、三元醇和四元醇中的一种或多种。在进一步优选的实施方式中，所述组分 a 为二元醇。

组分 a 的数均分子量可根据需要选择。在优选实施方式中，组分 a 的数均分子量可为 500 克/摩尔以上，例如 500 至 6000 克/摩尔，例如 500 至 5000 克/摩尔，例如组分 a 的数均分子量可为 500、600、700、800、900、1000、

1100、1200、1300、1400、1500、1600、1700、1800、1900、2000、2100、2200、2300、2400、2500、2600、2700、2800、2900、3000、3100、3200、3300、3400、3500、3600、3700、3800、3900、4000、4100、4200、4300、4400、4500、4600、4700、4800、4900、5000、5100、5200、5300、5400、5500、5600、5700、5800、5900、6000 克/摩尔、或者由其任意两者所限定的范围。

数均分子量可通过本领域常规手段例如凝胶渗透色谱(GPC)法、羟值(mg KOH/g)滴定法测试。在下文中，如无特殊说明，数均分子量均是指通过滴定法测试测量的数均分子量。

作为可用于本公开的聚醚多元醇的非限制性实例，可提及由环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷中的一种或多种形成的聚醚多元醇。当期望使用作为三元醇或四元醇的聚醚多元醇时，其可通过使用三元醇(例如丙三醇)或四元醇(例如季戊四醇)作为引发剂来引发环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷中的一种或多种的开环聚合而获得。

作为可用于本公开的聚酯多元醇的非限制性实例，可提及由一种或多种二元酸与一种或多种二元醇聚合而形成的聚酯多元醇、以及由一种或多种二元酸与一种或多种二元醇以及任选地一种或多种三元以上的酸和任选地一种或多种三元以上的醇聚合而形成的聚酯多元醇。

二元醇的非限制性实例包括：1,2-乙二醇，1,2-丙二醇，1,3-丙二醇，1,2-丁二醇，1,3-丁二醇，1,4-丁二醇，四氢呋喃，1,2-戊二醇，1,3-戊二醇，1,4-戊二醇，1,5-戊二醇，1,2-己二醇，1,3-己二醇，1,4-己二醇，1,5-己二醇，1,6-己二醇，1,2-庚二醇，1,3-庚二醇，1,4-庚二醇，1,5-庚二醇，1,6-庚二醇，1,7-庚二醇，辛二醇，壬二醇，癸二醇，环戊二醇，环己二醇，等等。

三元以上的醇的非限制性实例包括例如，丙三醇、季戊四醇等。

二元酸的非限制性实例包括：丙二酸，丁二酸，戊二酸，己二酸，庚二酸，辛二酸，壬二酸，癸二酸，十一烷二酸，十二烷二酸，对苯二甲酸，邻苯二甲酸，间苯二甲酸，环己烷二甲酸等等。

三元以上的酸的非限制性实例包括例如均苯三甲酸、均苯四甲酸等。

组分 b

在本公开的优选实施方式中，所述组分b为具有至少两个、优选两个异氰酸酯基团的芳香族、脂肪族和脂环族多异氰酸酯中的一种或多种。

组分b的异氰酸酯基团官能度可根据需要而选择。例如组分b的异氰酸酯基团官能度可为2，3，4或更高。

作为芳香族多异氰酸酯的非限制性实例，可提及二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、萘二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、1,3-双(1-异氰酸基-1-甲基乙基)苯、二甲基联苯二异氰酸酯、多亚甲基多苯基异氰酸酯等。

作为脂环族多异氰酸酯的非限制性实例，可提及4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、1,4-环己烷二异氰酸酯、环己烷二亚甲基二异氰酸酯、三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯(例如 2,2,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯及其混合物)、降冰片烷二异氰酸酯(例如 2,5-二(异氰酸酯甲基)二环[2.2.1]庚烷、2,6-二(异氰酸酯甲基)二环[2.2.1]庚烷、或其混合物)、甲基环己基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)。

作为脂肪族多异氰酸酯的非限制性实例，可提及六亚甲基二异氰酸酯HDI。

组分c

在本公开的实施方式中，组分c是亲水化合物，所述亲水化合物含有2-3个具有与NCO反应活性的基团，所述亲水化合物的亲水基团包括离子基团和/或潜离子基团。

在本公开的上下文中，离子基团指自身带有电荷的基团。离子基团的非限制性实例为羧酸根基团。

在本公开的上下文中，潜离子基团指的是能够通过化学反应转变成离子基团的基团。所述化学反应可为酸碱中和反应或质子化反应。潜离子基团的非限制性实例为羧酸基团。

在优选实施方式中，组分c可为二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、氨基磺酸盐中的一种或多种，更优选为二羟甲基丙酸。

组分d

组分 d 是不同于组分 a 的醇类扩链剂，其 Mn 为 300 以下。例如，组分 d 的 Mn 可为如下任意值或者在由如下任意两者所限定的范围内：300、290、280、270、260、250、240、230、220、210、200、190、180、170、160、150、140、130、120、110、100、90、80、70、或 60。

作为组分 d 的非限制性实例，可提及：乙二醇、1,2-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、新戊二醇、1,4-二羟基环己烷、1,4-二羟甲基环己烷、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、新戊二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇和 2-乙基-1.3-己二醇的一种或多种；优选 1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、新戊二醇和 1,4-环己烷二甲醇，及其任意组合。

组分 e

在本公开中，组分 e 为使组分 c 中潜离子基团离子化的化合物，其具有结构式 $R_1R_2R_3N$，其中 R_1-R_3 彼此相同或不同，并且各自独立地选自 H、或者未取代或者被 OH 取代的 C1-C6 烷基、C2-C6 烯基、C2-C6 炔基、或 C5-C6 环烷基。

作为非限制性实例，组分 e 可为有机叔胺，如三乙胺、二甲基乙醇胺、三异丙基胺，或者组分 e 可为氨，更优选地组分 e 可为易挥发的三乙胺。

组分 f

在本公开中，组分 f 为含有至少两个选自伯胺基和/或仲胺基的胺基基团的多元胺，其 Mn 为 500 克/摩尔以下、例如 60~500 克/摩尔。例如，组分 f 的 Mn 可为 60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190、200、210、220、230、240、250、260、270、280、290、300、310、320、330、340、350、360、370、380、390、400、410、420、430、440、450、460、470、480、490、500 克/摩尔、或者由其任意两者所限定的范围。

所述多元胺具有至少两个选自伯胺基和/或仲胺基的胺基基团，例如所述胺基基团可全部为伯胺基，全部为仲胺基，或者其至少一个为伯胺基并且至少一个为仲胺基。

作为组分 f 的非限制性实例，可提及：乙二胺、1,2-二氨基丙烷、1,4-二

氨基丁烷、1,6-己二胺、2-甲基-1,5-二胺、异佛尔酮二胺、4,4-二氨基二环己基甲烷、哌嗪和二乙烯三胺或其任意组合。更优选地，组分 f 可为乙二胺和/或异佛尔酮二胺。

组分 g

在本公开中，组分 g 是一种或多种与异氰酸酯具有反应性的含有单个选自伯胺基或仲胺基的胺基基团或羟基且含有多个羧基的化合物。

在本公开的一种实施方式中，所述组分 g 的羧基数为 2 以上，例如 3 以上。

作为组分 g 的非限制性实例，可提及乙二胺三乙酸。

在本公开的实施方式中，基于组分 a-g 总重量为 100 重量%计，组分 a-g 的重量比例如下：

组分 a 的含量可为 72-85 重量%，例如 73、74、75、76、77、78、79、80、81、82、83、84、85 重量%、或者由其任意两者所限定的范围；

组分 b 的含量可为 10-23 重量%，例如 11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23 重量%、或者由其任意两者所限定的范围；

组分 c 的含量可为 1.5-4 重量%，例如 1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4.0 重量%、或者由其任意两者所限定的范围；

组分 d 的含量可为 0-3 重量%，例如 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8-、2.9、3.0 重量%、或者由其任意两者所限定的范围；

组分 e 的含量可为 0.1-3 重量%，例如 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0 重量%、或者由其任意两者所限定的范围；

组分 f 的含量可为 0 至 3 重量，例如 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、

2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0 重量%、或者由其任意两者所限定的范围；

组分 g 的含量可为 0.4-2.5 重量%，例如 0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5 重量%、或者由其任意两者所限定的范围。

在本公开的一种实施方式中，基于聚氨酯-聚脲水分散体的总重量计，所述水分散体中的聚氨酯-聚脲的含量为 35 重量%以上，例如可为 35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90 重量%、或者由其任意两者所限定的范围。

聚氨酯-聚脲水分散体中分散的聚氨酯-聚脲的粒度没有特别限制，例如其可以为：小于 2μm，例如 10 nm，20 nm，40 nm，60 nm，80 nm，100 nm，120 nm，140 nm，160 nm，180 nm，200 nm，220 nm，240 nm，260 nm，280 nm，300 nm，400 nm，500 nm，600 nm，700 nm，800 nm，900 nm，1000 nm，1200 nm，1400 nm，1600 nm，1800 nm，2000 nm 的平均粒度。

所述粒度可通过本领域技术人员熟知的方法测量。例如，所述粒度可通过激光粒度仪(例如可从马尔文公司商购获得)测量。

在本公开的上下文中，若无特别说明，术语“粒径”、“颗粒直径”、“粒度”、“颗粒尺寸”可互换使用。

在本公开的上下文中，若无特别说明，术语粒度指的是体均粒度 D_v50，即在体积累积分布曲线中，50%体积的颗粒的粒度高于该粒度值，50%体积的颗粒的粒度低于该粒度值。

申请人发现，当聚氨酯-聚脲水分散体中的聚氨酯-聚脲聚合物含有末端多元羧基和/或羧酸盐结构时，所述末端多元羧基和/或羧酸盐结构能够有效降低积聚在用于制备手套的含有聚氨酯-聚脲水分散体的胶料中的来自凝固剂溶液的钙离子等金属离子的浓度，从而有效降低钙离子等金属离子对胶料的破坏作用，延长胶料使用寿命，并且同时可以改善所生产手套的机械性质，例如使其具有改善的伸长率并且同时具有优异的拉伸强度。

所述聚氨酯-聚脲共聚物也形成本公开的一个方面。以上关于聚氨酯-聚脲水分散体中的聚氨酯-聚脲共聚物的所有描述均适用于该聚氨酯-聚脲共聚

物。在此不再进行赘述。

聚氨酯-聚脲水分散体的制备方法

在第二方面中，本公开提供本公开第一方面的聚氨酯-聚脲水分散体的制备方法，所述制备方法包括通过如下制备所述聚氨酯-聚脲:

使含有末端异氰酸酯基团、优选至少两个末端异氰酸酯基团的聚氨酯预聚体与含有至少两个选自伯胺基和/或仲胺基的胺基基团的多元胺以及与异氰酸酯具有反应性的含有单个选自伯胺基或仲胺基的胺基基团或羟基且含有多个羧基的化合物反应。

所述含有至少两个选自伯胺基和/或仲胺基的胺基基团的多元胺中含有的胺基基团可全部为伯胺基，或者全部为仲胺基，或者其至少一个为伯胺基并且至少一个为仲胺基。

在一种优选实施方式中，所述制备方法包括以下步骤:

- 将组分 a、组分 b、组分 c、任选的组分 d 在第一惰性溶剂中反应得到含有末端异氰酸酯基团、优选至少两个末端异氰酸酯基团的预聚体;
- 任选地加入第二惰性溶剂稀释;
- 加入组分 e 中和，然后加水均匀分散，得到含有惰性溶剂的分散体;
- 向所述含有惰性溶剂的分散体中加入组分 f 和 g 继续反应;
- 脱除惰性溶剂，得到不含惰性溶剂的聚氨酯-聚脲水分散体;
- 任选地，将所述聚氨酯-聚脲中的末端羧基转化为羧酸盐基团，

其中所述第二惰性溶剂与第一惰性溶剂相同或不同。

以上在本公开第一方面的聚氨酯-聚脲水分散体中关于组分 a-g 的描述均适用于此。

在本公开中，“惰性溶剂”指的是不与用于制备聚氨酯-聚脲的各组分反应的溶剂。

所述第一惰性溶剂和第二惰性溶剂不受特别限制。所述第一惰性溶剂和第二惰性溶剂可相同或不同。例如，所述第一惰性溶剂和所述第二惰性溶剂可各自独立地为酯溶剂、酮溶剂。所述酯溶剂的非限制性实例包括: C1-C20 一元羧酸与 C1-C20 一元醇形成的酯，例如乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯等。所述酮溶剂的非限制性实例包括丙酮、丁酮(甲乙酮)、戊酮、环戊酮、

己酮、环己酮，等等。

脱除溶剂的方法可为本领域技术人员已知的任何方法。作为非限制性实例，可通过在常压或减压下蒸馏将溶剂脱除。

在本公开中，可通过碱性化合物使聚氨酯-聚脲中的末端羧基转化为羧酸盐基团。优选地，所述碱性化合物为碱金属化合物。

作为可用于本公开的碱金属化合物的非限制性实例，可提及碱金属氢氧化物，碱金属碳酸盐，碱金属羧酸盐，碱金属硝酸盐，碱金属硫酸盐，碱金属卤化物，碱金属拟卤化物等等。在本公开的优选实施方式中，所述碱金属化合物为碱金属氢氧化物和/或碱金属碳酸盐。在更优选实施方式中，所述碱金属化合物为氢氧化钠和/或碳酸钠。

所述碱金属化合物可以固体形式直接添加到不含惰性溶剂的聚氨酯-聚脲水分散体。替代地，所述碱金属化合物可以溶液形式添加到不含惰性溶剂的聚氨酯-聚脲水分散体。

申请人发现，通过使含有末端异氰酸酯基团的聚氨酯预聚体与多元胺以及与异氰酸酯具有反应性的含有单个选自伯胺基或仲胺基的胺基基团或羟基且含有多个羧基的化合物反应，得到了在其链段末端中存在多个羧基官能团或其羧基盐(如羧酸钠)的聚氨酯-聚脲聚合物，由此能够避免在制备手套时来自凝固剂溶液的金属离子对用于制备手套的含有聚氨酯-聚脲聚合物的胶料稳定性的破坏，同时改善了所制备手套的机械性质，例如使其具有改善的伸长率并且同时具有优异的拉伸强度。

聚氨酯-聚脲水分散体的用途

在第三方面中，本公开提供了本公开第一方面的聚氨酯-聚脲水分散体或者通过本公开第二方面中所述方法制备的聚氨酯-聚脲水分散体用于制备絮凝法水性聚氨酯手套用浆料、或者聚氨酯手套的用途。

在本公开中，“聚氨酯手套”、“聚氨酯-聚脲手套”、“聚氨酯-聚脲聚合物手套”、“聚氨酯-聚脲共聚物手套”具有相同的含义，其均是指包含关于本公开第一方面所描述的聚氨酯-聚脲共聚物作为构成成分(例如构成层)的手

套，并且在本文中可互换地使用。

聚氨酯浆料

在第四方面中，本公开提供了聚氨酯浆料，所述浆料包含本公开第一方面的聚氨酯-聚脲水分散体或采用通过本公开第二方面的方法制备的聚氨酯-聚脲水分散体，交联剂，任选的离子螯合剂以及任选地另外的水。

所述另外的水意指，除了聚氨酯-聚脲水分散体中包含的水之外的水。

可用于本公开的交联剂不受特别限制。在本公开的优选实施方式中，所述交联剂包含多官能度氮丙啶、碳化二亚胺、氨基树脂、山梨醇多缩水甘油醚中一种或多种。

可用于本公开的交联剂不受特别限制。在本公开的一种实施方式中，所述离子螯合剂包含葡萄糖酸钠、酒石酸钠、乙二胺四乙酸二钠、二亚乙基三胺五乙酸钠中一种或多种。

在本公开的优选实施方式中，所述聚氨酯-聚脲水分散体、交联剂、离子螯合剂和所述另外的水的重量比为 100 : 0.3~1.2 : 0.01~0.5 : 100~200。

例如，基于聚氨酯-聚脲水分散体重量为 100 重量份计，所述交联剂的含量可为 0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2 重量份、或者由其任意两者所限定的范围。

例如，基于聚氨酯-聚脲水分散体重量为 100 重量份计，所述离子螯合剂的含量可为 0.01、0.02、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40、0.45、0.50 重量份、或者由其任意两者所限定的范围。

例如，基于聚氨酯-聚脲水分散体重量为 100 重量份计，所述另外的水的含量可为 100、110、120、130、140、150 重量份，或 160 重量份，或 170 重量份，或 180 重量份，或 190 重量份，或 200 重量份。

制备聚氨酯手套的方法

在第五方面中，本公开提供了制备聚氨酯手套的方法，所述方法包括采用本公开第四方面的浆料制备聚氨酯层的步骤。

在本公开中，“聚氨酯层”、“聚氨酯-聚脲层”、“聚氨酯-聚脲聚合物层”、“聚氨酯-聚脲共聚物层”具有相同的含义，并且均是指由关于本公开第

一方面的聚氨酯-聚脲水分散体所描述的聚氨酯-聚脲(共聚物)所形成的层。

在一种非限制性的具体实施方式中，本公开第五方面的方法包含如下步骤：

S1：将任选地经清洁处理的手模在凝固剂溶液中浸渍，任选地之后干燥，得到经第一处理的手模；

S2：将经第一处理的手模在本公开第四方面的浆料中浸渍，任选地之后干燥；任选地重复该浸渍和干燥过程一次或多次，得到经第二处理的手模；

S3：任选地，将经第二处理的手模用水清洁，任选地之后干燥，得到经第三处理的手摸；

S4：任选地，将经第二处理的手模或者经第三处理的手模在爽滑涂层液中浸渍；

S5：卷边、塑化、脱模，得到聚氨酯手套。

在一种实施方式中，手模在凝固剂溶液中浸渍之前进行清洁处理。所述清洁可通过本领域中的已知手段进行并且没有特别限制。例如，所述清洁处理可通过如下进行：在酸(例如硝酸)溶液中浸渍，然后在碱(例如氢氧化钠)水溶液浸渍，然后用水洗涤，之后干燥。

可用于本公开的凝固剂不受特别限制。例如，所述凝固剂溶液包含可溶性盐、脱模剂和水。

所述可溶性盐具有二价或更高价阳离子，例如但不限于：Mg^{2+}，Ca^{2+}、Al^{3+}等等。在优选实施方式中，所述可溶性盐可为氯化物、硝酸盐等等。在更优选实施方式中，所述可溶性盐可选自硝酸钙、氯化钙、硝酸镁、氯化镁、硝酸锌和氯化锌中一种或多种。

可用于本公开地脱模剂可为本领域技术人员已知的任何脱模剂，例如硬脂酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸镁、淀粉等等。所述脱模剂可例如以牌号 ZK-40、LU-101 商购获得。

在本公开的一实施方式中，所述可溶性盐、脱模剂和水的重量比可为 15~30 (15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30，或者由其任意两者所限定的范围) : 8~20 (8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20，或者由其任意两者所限定的范围) : 150~250 (150、

160、170、180、190、200、210、220、230、240、250、260、270、280、290、300，或者由其任意两者所限定的范围)。

在一种实施方式中，手模在凝固剂溶液中浸渍之后进行干燥。

在一种实施方式中，步骤 S2 中的将经第一处理的手模在本公开第四方面的浆料中浸渍，任选地之后干燥的过程进行一次。替代地，根据期望的聚氨酯层厚度，该过程可以进行多次(例如 2、3 或更多次)。在一种实施方式中，在将经第一处理的手模在本公开第四方面的浆料中浸渍之后进行干燥。

在一种实施方式中，可不进行步骤 S3。

在一种实施方式中，进行步骤 S3，即将经第二处理的手模用水清洁，任选地之后干燥，得到经第三处理的手摸。在一种实施方式中，在将经第二处理的手模用水清洁之后进行干燥。

所述方法可任选地包括在爽滑涂层液中浸渍(以形成爽滑涂层)的步骤。当不进行步骤 S3 时，将经第二处理的手模直接在爽滑涂层液中浸渍。当进行步骤 S3 时，将经第三处理的手模在爽滑涂层液中浸渍。在本公开的一种实施方式中，所述爽滑涂层液包含 PU 涂料、丙烯酸涂料、玉米淀粉涂料、滑石粉涂料中一种或多种。在优选实施方式中，所述爽滑涂层液是 PU 涂料。

在步骤 S5 中，进行卷边、塑化、脱模，得到聚氨酯手套。

卷边、塑化、脱模可采用本领域中已知的任何合适的方法进行，并且没有特别限制。

步骤 S1-S3 中的干燥各自可独立地通过任何已知的方法进行，并且没有特别限制。

在一种实施方式中，在步骤 S2 中，在将手模浸渍取出后可进行干燥，所述干燥可例如通过烘干进行。

烘干可在本领域技术人员已知的任何设备中进行，例如但不限于鼓风烘箱，真空烘箱。

在本公开的优选实施方式中，在 S2 中当浸渍和干燥过程重复多次时，每步浸渍取出后都进行烘干。

烘干的条件可根据浸渍而选择。优选地，所述烘干可在 80-150℃的温度下进行。例如，所述烘干可在 80、90、100、110、120、130、140、150℃、或者由其任意两者所限定的范围的温度下进行。

步骤 S5 中的塑化可通过本领域技术人员已知的方式进行，例如但不限于烘烤。在本公开的一些实施方式中，所述塑化可在 110~140℃的温度下进行，例如在 115℃、120℃、125℃、130℃、135℃、140℃的温度下进行。塑化的持续时间可根据所使用的原料调整。在一些实施方式中，所述塑化可持续 20-40 分钟，例如 20、25、30、35、40 分钟。

聚氨酯手套

在第六方面中，本公开提供了聚氨酯手套，所述手套包括采用第四方面的浆料为原料制备的聚氨酯层。

优选地，所述聚氨酯手套采用本公开第五方面的方法制备得到。

所述手套可仅包含采用第四方面的浆料为原料制备的聚氨酯层。所述手套也可以根据需要进一步包括其他层，例如爽滑涂层。

通过在聚氨酯-聚脲聚合物分子链的末端引入多元羧基结构，提高了聚氨酯-聚脲水分散体在高电解质条件下的稳定性。通过使用本公开的聚氨酯-聚脲水分散体，即使不向手套浆料配方中添加额外的金属螯合剂，也能够有效降低来自凝固剂溶液的钙离子等金属离子对用于制备手套的含有聚氨酯-聚脲水分散体的胶料的破坏作用，延长胶料使用寿命，并且同时可以改善所制备手套的机械性质，例如使其具有改善的伸长率并且同时具有优异的拉伸强度。

本公开申请人进一步发现，预料之外地，若聚氨酯-聚脲水分散体中进一步包括螯合剂，则螯合剂可与聚氨酯-聚脲分子产生协同作用，进一步显著延长胶料使用寿命以及改善所制备手套的机械性质，例如使其具有改善的伸长率并且同时具有优异的拉伸强度。

实施例

下面的实施例是对本公开所提供的技术方案予以进一步地说明，但本公开不限于所列出的实施例。

主要原料

聚己二酸-新戊二醇酯二醇，OH 值=56mg KOH/g，牌号 WHP205，万华化学；

聚己二酸-新戊二醇-己二醇酯二醇，OH 值=56mg KOH/g，牌号 WHP2056，万华化学；

聚己二酸-甲基丙二醇酯二醇，OH 值=56mg KOH/g，牌号 WHP208，万华化学；

聚己二酸-二甘醇酯二醇，OH 值=56mg KOH/g，WHP207，万华化学；

聚四氢呋喃二醇，PTMEG 2000，OH 值=56mgKOH/g，日本三菱化学；

4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)，来自万华化学；

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)，来自万华化学；

新戊二醇(NPG)，来自万华化学；

丁二醇，来自国药化学试剂公司；

三乙胺，来自国药化学试剂公司；

乙二胺，来自国药化学试剂公司；

二乙醇胺，来自国药化学试剂公司；

乙二胺三乙酸来自国药化学试剂公司；

二羟基丙酸(DMPA)，国药化学试剂公司

葡萄糖酸钠，国药化学试剂公司

醚化氨基树脂交联剂，湛新公司 CYMEL 385

PU 涂料，斯塔尔 WF-78-923

脱模剂，筑坤 ZK-40

表征方法

平均粒径 Dv50：用水将聚氨酯分散体稀释到 0.5 重量%的浓度，使用马尔文 Nano-ZS90 测定；

pH 值：使用 Metrohm 6173 型 pH 计测定；

-NCO 测定：根据化工行业标准《HG / T2409－92 聚氨酯预聚体中异氰酸酯基含量的测定》来测定聚氨酯合成过程中-NCO 的含量。

末端羧基含量：根据原料通过理论计算得到。

拉伸强度：使用万能试验机(型号：GT-7005-A2LT，来自高铁检测仪器(东莞)有限公司)，在24-26℃的温度、40-50%的湿度下测得；

伸长率：使用万能试验机(型号：GT-7005-A2LT，来自高铁检测仪器(东莞)有限公司)，在24-26℃的温度、40-50%的湿度下测得；

钙离子含量：通过电感耦合等离子体发射光谱仪(购自美国赛默飞公司)测试。

实施例1

将400g WHP205、78g IPDI、8g DMPA(二羟甲基丙酸)和60g丙酮加入到装有氮气进出口的1L四口圆底烧瓶中，在80℃搅拌该混合物直到NCO达到1.40重量%。降温到40℃加入330g丙酮稀释，加入 6.0g三乙胺中和5min，高速搅拌下加入900g去离子水分散10min，加入3g乙二胺和6.0g乙二胺三乙酸进行后扩链15min。通过蒸馏分离出丙酮之后获得了无溶剂的聚氨酯-聚脲水分散体，所得聚氨酯-聚脲水分散体具有 35 重量%的固体含量，200nm的平均粒径，pH 值是 8.3。所得聚氨酯-聚脲中的末端羧基含量15.35mmol/100g (所述末端羧基含量是相对于所述聚氨酯-聚脲的总重量计算的，以下同)。

使用上述实施例中制备的聚氨酯-聚脲水分散体制备手套(聚氨酯-聚脲水分散体重量1000g):

将100重量份聚氨酯-聚脲水分散体、1.2重量份的醚化氨基树脂交联剂、0.1重量份的葡萄糖酸钠、100重量份的去离子水混合，搅拌2h后，得到浆料。

对手套模型进行预处理：将手套模型先在pH值为3的硝酸溶液中清洗，再在pH值为12的氢氧化钠的水溶液中清洗，然后漂洗干净，在75℃烘箱中烘干。

配制凝固剂溶液：将硝酸钙18重量份、脱模剂10重量份和去离子水170重量份加入配料桶中，搅拌均匀，得到凝固剂溶液。

配制涂层溶液：将PU涂料按照5重量份和去离子水95重量份加入配料桶中，搅拌均匀，得到涂层水溶液。

将预处理后的手套模型浸渍于 75℃凝固剂溶液 20s 后，100℃烘干，然后浸渍于 25℃所述浆料中 10s，110℃烘干，再次浸渍于 25℃所述浆料中 10s，100℃烘干，沥滤，浸渍涂层溶液，卷边，置于 125℃的烤箱中，加热 25min，脱模，得到聚氨酯手套。

实施例 2

将 450g WHP207、125g HMDI、16g DMPA、2g NPG 和 70g 丙酮加入到装有氮气进出口的 1L 四口圆底烧瓶中，在 85℃搅拌该混合物直到 NCO 达到 1.43 重量%。降温到 40℃加入 477g 丙酮稀释，然后加入 12.0g 三乙胺中和约 5min，然后高速搅拌下加入 1210g 去离子水分散约 10min，然后加入 2g 乙二胺和 13g 乙二胺三乙酸进行后扩链约 15min。然后通过蒸馏分离出丙酮之后获得了无溶剂的聚氨酯-聚脲水分散体，所得聚氨酯-聚脲水分散体具有 35 重量%的固体含量，78nm 的平均粒径，pH 值是 8.7。所得聚氨酯-聚脲中的末端羧基含量 26.82mmol/100g。

使用上述实施例中制备的聚氨酯-聚脲水分散体制备手套(聚氨酯-聚脲水分散体重量 1000g):

将 100 重量份聚氨酯-聚脲水分散体、1.0 重量份的氨基树脂交联剂、0.3 重量份的葡萄糖酸钠、120 重量份的去离子水混合，搅拌 2h 后，得到浆料。

对手套模型进行预处理: 将手套模型先在 pH 值为 3 的硝酸溶液中清洗，再在 pH 值为 12 的氢氧化钠的水溶液中清洗，然后漂洗干净，在 75℃烘箱中烘干。

配制凝固剂溶液: 将硝酸钙 20 重量份、脱模剂 15 重量份和去离子水 200 重量份加入配料桶中，搅拌均匀，得到凝固剂溶液。

配制涂层溶液: 将 PU 涂料按照 5 重量份和去离子水 95 重量份加入配料桶中，搅拌均匀，得到涂层水溶液。

将预处理后的手套模型浸渍于 75℃凝固剂溶液 20s 后，100℃烘干，然后浸渍于 25℃所述浆料中 10s，100℃烘干，再次浸渍于 25℃所述浆料中 10s，100℃烘干，沥滤，浸渍涂层溶液，卷边，置于 135℃的烤箱中，加热 30min，脱模，得到聚氨酯手套。

实施例 3

将 428g WHP2056、69g IPDI、45g HMDI、10g DMPA 和 3.5g 丁二醇、80g 丙酮加入到装有氮气进出口的 1L 四口圆底烧瓶中，在 80℃搅拌该混合物直到 NCO 达到 2.04 重量%。降温到 40℃加入 449g 丙酮稀释，然后加入 7.55g三乙胺中和约5min，然后高速搅拌下加入1141g去离子水分散约10min，然后加入 6g 乙二胺和 1.2g 乙二胺三乙酸进行后扩链约 15min。然后通过蒸馏分离出丙酮之后获得了无溶剂的聚氨酯-聚脲水分散体，所得聚氨酯-聚脲水分散体具有 35 重量%的固体含量，169nm 的平均粒径，pH 值是 8.3。所得聚氨酯-聚脲中的末端羧基含量 13.46mmol/100g。

使用上述实施例中制备的聚氨酯-聚脲水分散体制备手套(聚氨酯-聚脲水分散体重量 1000g):

将 100 重量份聚氨酯-聚脲水分散体、0.8 重量份的醚化的氨基树脂交联剂、0.3 重量份的葡萄糖酸钠、130 重量份的去离子水混合，搅拌 2h 后，得到浆料。

对手套模型进行预处理: 将手套模型先在 pH 值为 3 的硝酸溶液中清洗，再在 pH 值为 12 的氢氧化钠的水溶液中清洗，然后漂洗干净，在 75℃烘箱中烘干。

配制凝固剂溶液: 将硝酸钙 22 重量份、脱模剂 11 重量份和去离子水 200 重量份加入配料桶中，搅拌均匀，得到凝固剂溶液。

配制涂层溶液:将滑石粉按照 5 重量份和去离子水 95 重量份加入配料桶中，搅拌均匀，得到涂层水溶液。

将预处理后的手套模型浸渍于 75℃凝固剂溶液 20s 后，100℃烘干，然后浸渍于 25℃所述浆料中 10s，120℃烘干，再次浸渍于 25℃所述浆料中 10s，120℃烘干，沥滤，浸渍涂层溶液，卷边，置于 130℃的烤箱中，加热 35min，脱模，得到聚氨酯手套。

实施例 4

将 500g PTMEG2000、107g IPDI、13g DMPA 和 78g 丙酮加入到装有氮气进出口的 1L 四口圆底烧瓶中，在 80℃搅拌该混合物直到 NCO 达到 1.61 重量%。降温到 40℃加入 548g 丙酮稀释，然后加入 8.8g 三乙胺中和约 5min，

然后高速搅拌下加入 1270g 去离子水分散约 10min，然后加入 6g 乙二胺和 4.5g 乙二胺三乙酸进行后扩链约 15min。然后通过蒸馏分离出丙酮之后获得了无溶剂的聚氨酯-聚脲水分散体，所得聚氨酯-聚脲水分散体具有 35 重量%的固体含量，109nm 的平均粒径，pH 值是 8.5。所得聚氨酯-聚脲中的末端羧基含量 9.10mmol/100g。

使用上述实施例中制备的聚氨酯-聚脲水分散体制备手套(聚氨酯-聚脲水分散体重量 1000g):

将 100 重量份聚氨酯-聚脲水分散体、0.9 重量份的氨基树脂交联剂、0.2 重量份的葡萄糖酸钠、100 重量份的去离子水混合，搅拌 2h 后，得到浆料。

对手套模型进行预处理: 将手套模型先在 pH 值为 3 的硝酸溶液中清洗，再在 pH 值为 12 的氢氧化钠的水溶液中清洗，然后漂洗干净，在 75℃烘箱中烘干。

配制凝固剂溶液: 将硝酸钙 21 重量份、脱模剂 15 重量份和去离子水 223 重量份加入配料桶中，搅拌均匀，得到凝固剂溶液。

配制涂层溶液: 将 PU 涂料按照 5 重量份和去离子水 95 重量份加入配料桶中，搅拌均匀，得到涂层水溶液。

将预处理后的手套模型浸渍于 75℃凝固剂溶液 20s 后，100℃烘干，然后浸渍于 25℃所述浆料中 10s，100℃烘干，再次浸渍于 25℃所述浆料中 10s，100℃烘干，沥滤，浸渍涂层溶液，卷边，置于 125℃的烤箱中，加热 25min，脱模，得到聚氨酯手套。

实施例 5

本实施例手套中不加入螯合剂葡萄糖酸钠。

将 500g PTMEG2000、107g IPDI、13g DMPA 和 78g 丙酮加入到装有氮气进出口的 1L 四口圆底烧瓶中，在 80℃搅拌该混合物直到 NCO 达到 1.61 重量%。降温到 40℃加入 548g 丙酮稀释，然后加入 8.8g 三乙胺中和约 5min，然后高速搅拌下加入 1270g 去离子水分散约 10min，然后加入 6g 乙二胺和 4.5g 乙二胺三乙酸进行后扩链约 15min。然后通过蒸馏分离出丙酮之后获得了无溶剂的聚氨酯-聚脲水分散体，所得聚氨酯-聚脲水分散体具有 35 重量%的固体含量，109nm 的平均粒径，pH 值是 8.5。所得聚氨酯-聚脲中的末端羧

基含量 9.10mmol/100g。

使用上述实施例中制备的聚氨酯-聚脲水分散体制备手套(聚氨酯-聚脲水分散体重量 1000g):

将 100 重量份聚氨酯-聚脲水分散体、0.9 重量份的氨基树脂交联剂、100 重量份的去离子水混合，搅拌 2h 后，得到浆料。

对手套模型进行预处理: 将手套模型先在 pH 值为 3 的硝酸溶液中清洗，再在 pH 值为 12 的氢氧化钠的水溶液中清洗，然后漂洗干净，在 75℃烘箱中烘干。

配制凝固剂溶液: 将硝酸钙 21 重量份、脱模剂 15 重量份和去离子水 223 重量份加入配料桶中，搅拌均匀，得到凝固剂溶液。

配制涂层溶液: 将 PU 涂料按照 5 重量份和去离子水 95 重量份加入配料桶中，搅拌均匀，得到涂层水溶液。

将预处理后的手套模型浸渍于 75℃凝固剂溶液 20s 后，100℃烘干，然后浸渍于 25℃所述浆料中 10s，100℃烘干，再次浸渍于 25℃所述浆料中 10s，100℃烘干，沥滤，浸渍涂层溶液，卷边，置于 125℃的烤箱中，加热 25min，脱模，得到聚氨酯手套。

对比例 1

将实施例 1 中的乙二胺三乙酸换成等摩尔的二乙醇胺，其余不变。所得聚氨酯-聚脲水分散体具有 35 重量%的固体含量，207nm 的平均粒径，pH 值是 8.3，所得聚氨酯-聚脲中的末端羧基含量 0mmol/100g。

使用上述实施例中制备的聚氨酯-聚脲水分散体制备手套(聚氨酯-聚脲水分散体重量 1000g):

将 100 重量份聚氨酯-聚脲水分散体、3 重量份的氨基树脂交联剂、100 重量份的去离子水混合，搅拌 2h 后，得到浆料。

对手套模型进行预处理: 将手套模型先在 pH 值为 3 的硝酸溶液中清洗，再在 pH 值为 12 的氢氧化钠的水溶液中清洗，然后漂洗干净，在 75℃烘箱中烘干。

配制凝固剂溶液: 将硝酸钙 12 重量份、脱模剂 10 重量份和去离子水 170 重量份加入配料桶中，搅拌均匀，得到凝固剂溶液。

配制涂层溶液: 将 PU 涂料按照 5 重量份和去离子水 95 重量份加入配料桶中，搅拌均匀，得到涂层水溶液。

将预处理后的手套模型浸渍于 75℃凝固剂溶液 20s 后，100℃烘干，然后浸渍于 25℃所述浆料中 10s，100℃烘干，再次浸渍于 25℃所述浆料中 10s，100℃烘干，沥滤，浸渍涂层溶液，卷边，置于 125℃的烤箱中，加热 25min，脱模，得到聚氨酯手套。

对比例 2

将实施例 4 中的一半摩尔数的乙二胺三乙酸用等摩尔数的二乙醇胺代替。

将 500g PTMEG2000、107g IPDI、13g DMPA 和 78g 丙酮加入到装有氮气进出口的 1L 四口圆底烧瓶中，在 80℃搅拌该混合物直到 NCO 达到 1.61 重量%。降温到 40℃加入 548g 丙酮稀释，然后加入 8.8g 三乙胺中和约 5min，然后高速搅拌下加入 1270g 去离子水分散约 10min，然后加入 6g 乙二胺和 2.25g 乙二胺三乙酸和 1.0g 二乙醇胺进行后扩链约 15min。然后通过蒸馏分离出丙酮之后获得了无溶剂的聚氨酯-聚脲水分散体，所得聚氨酯-聚脲水分散体具有 35 重量%的固体含量，109nm 的平均粒径，pH 值是 8.5，所得聚氨酯-聚脲中的末端羧基含量 4.55mmol/100g。

使用上述实施例中制备的聚氨酯-聚脲水分散体制备手套(聚氨酯-聚脲水分散体重量 1000g):

将 100 重量份聚氨酯-聚脲水分散体、3 重量份的氨基树脂交联剂、0.05 重量份的葡萄糖酸钠、100 重量份的去离子水混合，搅拌 2h 后，得到浆料。

对手套模型进行预处理: 将手套模型先在 pH 值为 3 的硝酸溶液中清洗，再在 pH 值为 12 的氢氧化钠的水溶液中清洗，然后漂洗干净，在 75℃烘箱中烘干。

配制凝固剂溶液: 将硝酸钙 21 重量份、脱模剂 15 重量份和去离子水 223 重量份加入配料桶中，搅拌均匀，得到凝固剂溶液。

配制涂层溶液: 将 PU 涂料按照 5 重量份和去离子水 95 重量份加入配料桶中，搅拌均匀，得到涂层水溶液。

将预处理后的手套模型浸渍于 75℃凝固剂溶液 20s 后，100℃烘干，然

后浸渍于25℃所述浆料中10s，100℃烘干，再次浸渍于25℃所述浆料中10s，100℃烘干，沥滤，浸渍涂层溶液，卷边，置于125℃的烤箱中，加热25min，脱模，得到聚氨酯手套。

对比例3

重复实施例4，区别仅在于将乙二胺三乙酸替换成等摩尔的二乙醇胺。

对比例4

重复实施例5，区别仅在于将乙二胺三乙酸替换成等摩尔的二乙醇胺。

手套性能检测:

在制备的聚氨酯手套上掌心部位，按照ASTM D412标准裁片，并检测切片样本的拉伸强度和伸长率，同时测试在持续浸胶制作手套200次时，配制的胶乳中钙离子含量，检测结果见表1。

表1. 性能测试结果

	拉伸强度/MPa	伸长率/%	钙离子含量/ppm
实施例1	50	580	40
实施例2	49	555	21
实施例3	52	550	62
实施例4	50	590	80
实施例5	51	587	92
对比例1	40	700	489
对比例2	42	710	232
对比例3	51	540	440
对比例4	50	580	330

从上文表1可见，聚氨酯-聚脲水分散体中末端多元羧基结构的存在和手

套配方中金属离子螯合剂的引入可有效减少胶料中钙离子的富集，提高胶乳在生产线持续运行中的稳定性，同时可以提高手套强度。

另外，将实施例 4-5 以及对比例 3 分别与对比例 4 比较，可以发现:

- 就组成而言，实施例 4 与对比例 4 的差异相当于(实施例 5 与对比例 4 差异)与(对比例 3 与对比例 4 差异)之和。

- 实施例 5 与对比例 4 差异在于，实施例 5 的聚氨酯-聚脲聚合物包含末端羧基，但是聚氨酯-聚脲水分散体中没有额外添加的金属离子螯合剂。表 3 中结果表明，实施例 5 与对比例 4 相比，拉伸强度不变，伸长率增量为 7 %，胶料中钙离子减少的量为 238 ppm。

- 对比例 3 与对比例 4 差异在于，对比例 3 的聚氨酯-聚脲聚合物不包含末端羧基，但是聚氨酯-聚脲水分散体中具有额外添加的金属离子螯合剂。表 3 中结果表明，实施例 4 与对比例 4 相比，拉伸强度基本不变，伸长率增量为-40%，胶料中钙离子减少的量为-110 ppm。

- 实施例 4 与对比例 4 差异在于，实施例 4 的聚氨酯-聚脲聚合物包含末端羧基，并且聚氨酯-聚脲水分散体中具有额外添加的金属离子螯合剂。表 3 中结果表明，实施例 4 与对比例 4 相比，拉伸强度基本不变，伸长率增量为 10%，胶料中钙离子减少的量为 250 ppm，两者均分别高于实施例 5 相对于对比例 4 的变化值与对比例 3 相对于对比例 4 的变化值之和。

由此可见，当含有末端羧基的聚氨酯-聚脲与另外的金属螯合剂组合使用时，该末端羧基与金属螯合剂组合在增加产品伸长率和减少胶料中钙离子方面的效果大于单独的末端羧基和单独的金属螯合剂所产生的技术效果之和。

因此，本公开的聚氨酯-聚脲水分散体中，聚氨酯-聚脲聚合物末端的羧基或羧酸根基团与额外添加的金属螯合剂实现了在改善产品的伸长率和降低胶乳中钙离子含量方面的协同效果，并且在实现该协同效果的同时并未影响产品的拉伸强度。从而，本公开避免了金属离子对胶料稳定性的破坏，同时改善了所制备手套的机械性质，例如使其具有改善的伸长率并且同时具有优异的拉伸强度。

以上所述仅是本公开的示范性实施方式，而非用于限制本公开的保护范围，本公开的保护范围由所附的权利要求确定。

权利要求书

1、聚氨酯-聚脲水分散体，其特征在于，所述聚氨酯-聚脲水分散体包含分散在水中的具有末端多元羧酸和/或羧酸盐基团的聚氨酯-聚脲。

2、根据权利要求 1 所述的聚氨酯-聚脲水分散体，其特征在于，相对于所述聚氨酯-聚脲的总重量计，所述末端多元羧酸和/或羧酸盐基团的含量为 7-30mmol/100g、例如 9 至 27 mmol/100g。

3、根据权利要求 1-2 任一项所述的聚氨酯-聚脲水分散体，其特征在于，所述聚氨酯-聚脲通过包含如下组分的原料经反应制备得到:

组分 a: 一种或多种聚醚或聚酯多元醇，所述聚醚或聚酯多元醇的数均分子量为 500 克/摩尔以上;

组分 b: 一种或多种多异氰酸酯;

组分 c: 一种或多种亲水化合物，所述亲水化合物含有 2-3 个具有与 NCO 反应活性的基团，所述亲水化合物的亲水基团包括离子基团和/或潜离子基团;

任选的组分 d: 一种或多种不同于组分 a 的醇类扩链剂，其数均分子量为 300 克/摩尔以下;

组分 e: 一种或多种使组分 c 中潜离子基团离子化的化合物，其具有结构式 $R_1R_2R_3N$，其中 R_1-R_3 彼此相同或不同，并且各自独立地选自 H、或者未取代或者被 OH 取代的 C1-C6 烷基、C2-C6 烯基、C2-C6 炔基、或 C5-C6 环烷基;

组分 f: 一种或多种含有至少两个选自伯胺基和/或仲胺基的胺基基团的多元胺，其数均分子量为 500 克/摩尔以下;

组分 g: 一种或多种与异氰酸酯具有反应性的含有单个选自伯胺基或仲胺基的胺基基团或羟基且含有多个羧基的化合物;

其中所述聚氨酯-聚脲中的末端多元羧酸和/或羧酸盐基团由组分 g 引入。

4、根据权利要求 1-3 中任一项所述的聚氨酯-聚脲水分散体，其特征在于，

- 所述组分 a 为二元醇、三元醇和四元醇中的一种或多种，优选为二元醇，优选地组分 a 的数均分子量为 500 至 6000 克/摩尔、例如 500 至 5000 克

/摩尔；和/或

- 所述组分 b 为具有至少两个、优选两个异氰酸酯基团的芳香族、脂肪族和脂环族多异氰酸酯中的一种或多种；和/或

- 所述组分 c 为选自二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸、氨基磺酸盐中的一种或多种，更优选为二羟甲基丙酸；和/或

- 所述组分 d 选自乙二醇、1,2-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、新戊二醇、1,4-二羟基环己烷、1,4-二羟甲基环己烷、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、新戊二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇和 2-乙基-1.3-己二醇的一种或多种；优选地组分 d 选自 1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、新戊二醇和 1,4-环己烷二甲醇中的一种或多种；和/或

- 所述组分 e 为有机叔胺，例如三乙胺、二甲基乙醇胺、三异丙基胺，或者氨，优选地组分 e 为三乙胺；和/或

- 所述组分 f 为数均分子量为 60~500 克/摩尔的多元胺，优选地组分 f 选自乙二胺、1,2-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-己二胺、2-甲基-1,5-二胺、异佛尔酮二胺、4,4-二氨基二环己基甲烷、哌嗪和二乙烯三胺中的一种或多种，更优选地组分 f 为乙二胺和/或异佛尔酮二胺；和/或

- 所述组分 g 的羧基数为 2 以上、例如 3 以上，优选地组分 g 为乙二胺三乙酸。

5、根据权利要求 1-4 中任一项所述的聚氨酯-聚脲水分散体，其特征在于，基于组分 a-g 总重量为 100%计，组分 a-g 的重量比例如下：

组分 a: 72-85 重量%;

组分 b: 10-23 重量%;

组分 c: 1.5-4 重量%;

组分 d: 0-3 重量%;

组分 e: 0.1-3 重量%;

组分 f: 0-3 重量%;

组分 g: 0.4-2.5 重量%。

6、根据权利要求 1-5 中任一项所述的聚氨酯-聚脲水分散体，其特征在于，所述聚氨酯-聚脲水分散体中的所述聚氨酯-聚脲的含量为 35 重量%以上，

基于聚氨酯-聚脲水分散体的总重量计。

7、制备权利要求 1-6 中任一项所述的聚氨酯-聚脲水分散体的方法，其特征在于，所述制备方法包括通过如下制备所述聚氨酯-聚脲:

使含有末端异氰酸酯基团、优选至少两个末端异氰酸酯基团的预聚体与含有至少两个选自伯胺基和/或仲胺基的胺基基团的多元胺以及与异氰酸酯具有反应性的含有单个选自伯胺基或仲胺基的胺基基团或羟基且含有多个羧基的化合物反应。

8、如权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述制备方法包括以下步骤:

- 将组分 a、组分 b、组分 c、任选的组分 d 在第一惰性溶剂中反应得到含有末端异氰酸酯基团、优选至少两个末端异氰酸酯基团的预聚体;
- 任选地加入第二惰性溶剂稀释;
- 加入组分 e 中和，然后加水均匀分散，得到含有惰性溶剂的分散体;
- 向所述含有惰性溶剂的分散体中加入组分 f 和 g 继续反应;
- 脱除惰性溶剂，得到不含惰性溶剂的聚氨酯-聚脲水分散体;
- 任选地，将所述聚氨酯-聚脲中的末端羧基转化为羧酸盐基团，

其中所述第二惰性溶剂与第一惰性溶剂相同或不同。

9、根据权利要求 7 或 8 所述的方法，其特征在于，将所述聚氨酯-聚脲中的末端羧基转化为羧酸盐基团的步骤通过如下进行: 向所述不含惰性溶剂的聚氨酯-聚脲水分散体中加入碱性化合物，所述碱性化合物优选为碱金属化合物、更优选为氢氧化钠和/或碳酸钠。

10、权利要求 1-6 中任一项所述的聚氨酯-聚脲水分散体、或由权利要求 7-9 中任一项所述方法制备的聚氨酯-聚脲水分散体用于制备絮凝法水性聚氨酯手套用浆料、或者聚氨酯手套的用途。

11、浆料，所述浆料包含权利要求 1-6 中任一项所述的或采用权利要求 7-9 中任一项所述的制备方法制备的聚氨酯-聚脲水分散体，交联剂，任选的离子螯合剂以及任选地另外的水。

12、根据权利要求 11 所述的浆料，其特征在于，所述交联剂包含多官能度氮丙啶、碳化二亚胺、氨基树脂、山梨醇多缩水甘油醚中一种或多种;

和/或，所述离子螯合剂包含葡萄糖酸钠、酒石酸钠、乙二胺四乙酸二钠、二亚乙基三胺五乙酸钠中一种或多种;

优选地，所述聚氨酯-聚脲水分散体、交联剂、离子螯合剂和所述另外的水的重量比为 100 : 0.3~1.2 : 0.01~0.5 : 100~200。

13、制备聚氨酯手套的方法，所述聚氨酯手套包括聚氨酯层，其特征在于，所述方法包括使用权利要求 11-12 任一项所述的浆料制备聚氨酯层的步骤。

14、如权利要求 13 所述的方法，其中所述方法包含如下步骤：

S1：将任选地经清洁处理的手模在凝固剂溶液中浸渍，任选地之后干燥，得到经第一处理的手模；

S2：将经第一处理的手模在权利要求 11-12 任一项所述的浆料中浸渍，任选地之后干燥；任选地重复该浸渍和干燥过程一次或多次，得到经第二处理的手模；

S3：任选地，将经第二处理的手模用水清洁，任选地之后干燥，得到经第三处理的手摸；

S4：任选地，将经第二处理的手模或者经第三处理的手模在爽滑涂层液中浸渍；

S5：卷边、塑化、脱模，得到聚氨酯手套。

15、根据权利要求 14 所述的方法，其特征在于，所述凝固剂溶液包含可溶性盐、脱模剂和水；

优选地，所述可溶性盐选自硝酸钙、氯化钙、硝酸镁、氯化镁、硝酸锌和氯化锌中一种或多种；

优选地，所述可溶性盐、脱模剂和水的重量比为 15~30 : 8~20 : 150~250；

和/或，所述爽滑涂层液包含 PU 涂料、丙烯酸涂料、玉米淀粉涂料、滑石粉涂料中一种或多种；

和/或，步骤 S2 中的浸渍和干燥过程进行至少两次，并且步骤 S2 中的干燥为烘干；优选地，烘干温度为 80-150℃，优选 90~140℃；

和/或，在步骤 S5 的塑化通过在 110~140℃的温度下烘烤 20~40 min 而进行。

16、聚氨酯手套，所述手套包含使用权利要求 11 或 12 所述的浆料为原料制备的聚氨酯层，优选地所述手套通过权利要求 13-15 任一项所述的方法获得。