

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96 11 5667

Co9P 11/5667 (2006.01)

※ 申請日期： 96 - 05 - 03

※IPC 分類：

Co9P 11/5667 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

以聚胺基甲酸酯-聚脲為基質的微孔性塗層

MICROPOROUS COATING BASED ON POLYURETHANE

POLYUREA

Co9P 11/5667 (2006.01)

Co9P 11/5667 (2006.01)

Do9P 11/5667 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

拜耳材料科學股份有限公司

BAYER MATERIALSCIENCE AG

代表人：(中文/英文)

1. 潘尼爾博士/ DR. PERCHENEK, NILS

2. 柯麥克博士/ DR. KLIMIUK-JAPADITA, MEIKE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國利佛可生城 51368 號

51368 LEVERKUSEN, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國/ GERMANY

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 杜莎白/ DOERR, SEBASTIAN

2. 雷松頓/ RISCHE, THORSTEN

3. 馮湯瑪/ FELLER, THOMAS

4. 賀麥克/ HECKES, MICHAEL

5. 康赫格/ CASSELMANN, HOLGER

6. 麥湯瑪/ MICHAELIS, THOMAS

國 籍：(中文/英文)

1.-6.皆為德國/GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；西元 2006 年 05 月 04 日；10 2006 020 745.9

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

國 籍：(中文/英文)

1.-6.皆為德國/GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；西元 2006 年 05 月 04 日；10 2006 020 745.9

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【相關專利申請案之交互參照】

本申請案主張 2006 年 5 月 4 日所申請德國申請案 DE 10 2006 020745.9 之 35 U.S.C. §119 (a)-(d)的優先權。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於新穎微孔性塗層及一種製造微孔性塗層之方法。

【先前技術】

在織物塗層領域中，聚胺基甲酸酯以其各種應用形式(溶液、高固體含量、水性分散液)在傳統上扮演一重要角色。多年來，特別係在塗層領域中，該趨勢已逐漸從溶劑基質系統移向高固體含量，並因水性系統的環境優勢而特別移向水性系統。

使用聚胺基甲酸酯人造皮革的情況仍有些不同。根據最新技術，這些微孔性塗層主要仍係藉由所謂浴凝聚法所製得。

在目前偏好使用之方法-浴凝聚法中，織物係經溶於有機溶劑(如二甲基甲醯胺)之聚胺基甲酸酯塗布或浸漬。凝聚作用係藉由浸漬於水浴中後立刻發生。所得塗層係以其柔軟度

及良好水蒸氣滲透性為特色。因為有機溶劑之特殊性質(溶解力、與水相容性等)，該方法嘗試使用此溶劑。

此方法之缺點特別在於安全操作、處理及回收極大量溶劑所需之複雜措施。

在如基於黏合劑之揮發性溶劑及較不易揮發之非溶劑的使用之蒸發凝聚的替代方法中，該溶劑較佳係先隨溫和加熱而逸出，使黏合劑因非溶劑含量持續增加而凝聚；除了同樣需使用大量溶劑外，其缺點係需要龐大技術費用及最佳化可能性受程序參數極大限制之事實。

亦可使用之鹽、酸或電解質凝聚作用係藉由浸漬已塗布基板或如在手套的情況下先將模型浸入分散液中、濃鹽溶液或含所加酸之水中或類似方式進行，黏合劑因高電解質含量而凝聚。此方法的缺點係複雜的技術程序，尤其係形成大量裝載廢水。

將塗有異氰酸酯預聚物之基板浸入水中，然後藉由 CO₂ 分裂獲得多孔性結構之聚脲的預聚物方法證明係一種有缺點的方法，特別係因為其調配物之反應性非常高及相關加工時間短。

藉由提高溫度進行凝聚作用已可賦予黏合劑熱敏性而非可

後交聯，但經常產生無法接受的塗層結果。

DE-A 19 856 412 描述一種以可後交聯水性聚胺基甲酸酯分散液為主之水性凝聚作用的方法，該方法可成功地在無或僅有小量有機溶劑的存在下且無使用鹽、酸或其他電解質浴地進行而且其整體構成一簡單方法。該所述方法係特別適合用於小層厚之非微孔性緊密膜塗層中。

DE-A 10 300 478 描述一種主要以 DE-A 19 856 412 之水性可後交聯聚胺基甲酸酯分散液為主之方法，根據該方法，這些聚胺基甲酸酯分散液在發泡後係被塗布在織物基板上並在從 100°C 至 110°C 之溫度下藉由特殊凝聚劑而熱凝聚於其上並適合用於製造緊密塗層，其中該等緊密塗層(例如)可用於汽車產業、傢俱或製衣產業中作為印花人造麂皮。

根據目前以環境無法接受之水性聚胺基甲酸酯-聚脲分散液(PUR 分散液)為主之最新技術，藉由水性凝聚作用製造具有高層厚之微孔性塗層尚未獲得令人滿意的結果，因此係本發明的目標。

【發明內容】

現在已驚訝地發現利用特殊經陰離子親水化之 PUR 分散液(I)結合作為陽離子凝聚劑(II)之經陽離子親水化之聚胺基甲酸酯-聚脲分散液可獲得具有有利性質之可塗抹開的(spreadable)漿糊。

另外已發現具有高層厚之微孔性塗層可藉由一新穎方法製得，其中該方法包括下列程序步驟：

- A. 製造一可塗抹開的塗層組成物(1)，其包含一水性、經陰離子親水化之聚胺基甲酸酯-聚脲分散液(I)及作為陽離子凝聚劑(II)之經陽離子親水化之聚胺基甲酸酯-聚脲分散液，
- B. 使(1)發泡並同時在低溫下至少部分凝聚該發泡體，
- C. 將已發泡並至少部分凝聚之組成物(1)塗布在織物載體上，
- D. 乾燥之並視情況
- E. 在較高溫度下藉由另一乾燥步驟固定該發泡體基質。

本發明亦提供一種製備該可塗抹開的塗層組成物(1)之方法，其特徵在於該塗層組成物(1)包含選自由下列各者組成之群的組分

- I.) 水性、經陰離子親水化之聚胺基甲酸酯分散液，其每100克固體樹脂之 -COO^- 或 -SO_3^- 或 PO_3^{2-} 基含量係0.1至15毫當量，
- II.) 作為陽離子凝聚劑之經陽離子親水化之聚胺基甲酸酯-聚脲分散液，
- III.) 發泡劑
- IV.) 交聯劑及視情況選用
- V.) 增稠劑

並在步驟 B)之前，根據已知混合方法將這些組分以任何所需順序均勻混合在一起。

【實施方式】

如本文專利說明書及申請專利範圍中所用般，包括如實例所用般，除了另外具體陳述外，所有數字皆可視為以“約”字開始，即使該術語無明確出現。而且，任何本文所引用之數字範圍欲包括所有其中所含之子範圍。

本發明根本組成物中所存在之水性、經陰離子親水化之聚胺基甲酸酯分散液(I)可如下般獲得：

A) 由下列各者製得異氰酸酯官能基預聚物：

A1)有機聚異氰酸酯，

A2)聚合多元醇，其數目平均分子量為 400 至 8000 克/莫耳，較佳係從 400 至 6000 克/莫耳，特佳係從 600 至 3000 克/莫耳，而且其 OH 官能度係從 1.5 至 6，較佳係從 1.8 至 3，更佳係從 1.9 至 2.1，及

A3)視情況選用分子量為 32 至 400 克/莫耳之羥基官能基化合物，並

A4)視情況選用異氰酸酯反應性、陰離子或潛在陰離子和/或視情況選用非離子親水化劑，

B) 然後其游離 NCO 基完全或部分：

B1)視情況與分子量為 32 至 400 克/莫耳之胺基官能基

化合物反應，及/或

B2)與異氰酸酯反應性，較佳係胺基官能基陰離子或潛在陰離子親水化劑反應，

以提供至少部分鏈伸長，而且因此所獲得之預聚物係在步驟 B)之前，期間或之後分散於水中，可能存在之潛在離子基係藉與一中和劑部分或完全反應而轉化成離子形式。

為達到陰離子親水化作用的目的，A4)及/或 B2)必須使用親水化劑，而該等親水化劑包含至少一個對 NCO 基具反應性之基團，如胺基、羥基或硫醇基並另外包含 -COO^- 或 -SO_3^- 或 -PO_3^{2-} 作為陰離子基或其完全或部分質子化之酸形式作為潛在陰離子基。

較佳水性、陰離子聚胺基甲酸酯分散液(I)具有低親水化陰離子基量，較佳係每 100 克固態樹脂具有 0.1 至 15 毫當量。

為達到良好沉降安定性的目的，該等特殊聚胺基甲酸酯分散液藉由雷射相關光譜法所測得之數目平均粒徑較佳係小於 750 毫微米，特佳係小於 500 毫微米，極特佳係小於 400 毫微米。

在製備 NCO 官能基預聚物期間，組分 A1)化合物中之 NCO 基與組分 A2)至 A4)化合物中之 NCO 反應性基如胺基、羥基或硫醇基的比例係從 1.05 至 3.5，較佳係從 1.2 至 3.0，

更佳係從 1.3 至 2.5。

在步驟 B) 中胺基官能基化合物的使用量係使這些化合物中之異氰酸酯反應性胺基與該預聚物之游離異氰酸酯基之當量比為 40 至 150%，較佳係從 50 至 125%，特佳係從 60 至 120%。

組分 A1) 之適合的聚異氰酸酯係 NCO 官能度為 2 且為熟諳此技者所熟知的芳族、芳脂族、脂族及/或環脂族聚異氰酸酯。

此類適合的聚異氰酸酯實例係 1,4-伸丁基二異氰酸酯、1,6-六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、異佛酮二異氰酸酯(IPDI)、2,2,4-及/或 2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、雙(4,4'-異氰酸根環己基)甲烷之異構物或其任何所需異構物含量之混合物、1,4-伸環己基二異氰酸酯、1,4-伸苯基二異氰酸酯、2,4-及/或 2,6-甲苯二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、2,2'-及/或 2,4'-及/或 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、1,3-及/或 1,4-雙-(2-異氰酸根丙-2-基)苯(TMXDI)、1,3-雙(異氰酸根甲基)苯(XDI)以及具有 C₁-C₈ 烷基之烷基 2,6-二異氰酸根己酸酯(即離胺酸二異氰酸酯)。

除了上述聚異氰酸酯外，亦可伴隨使用具有脲烷二酮、三聚異氰酸酯、胺基甲酸酯、脲基甲酸酯、二縮脲、亞胺嘧

二吡二酮及/或噁二吡三酮結構之經改質二異氰酸酯以及每個分子具有超過 2 個 NCO 基之未經改質聚異氰酸酯，例如 4-異氰酸根甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯(壬烷三異氰酸酯)或三苯基甲烷 4,4',4''-三異氰酸酯。

上述類型之聚異氰酸酯或聚異氰酸酯混合物較佳係僅包含以脂族及/或環脂族連接之異氰酸酯基且該混合物具有從 2 至 4，較佳係從 2 至 2.6 且特佳係從 2 至 2.4 之平均 NCO 官能度。

A1)中特別偏好使用 1,6-六亞甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、雙(4,4'-異氰酸根環己基)甲烷異構物以及其混合物。

A2)係使用數目平均分子量 M_n 為從 400 至 8000 克/莫耳，較佳係從 400 至 6000 克/莫耳，特佳係從 600 至 3000 克/莫耳之聚合多元醇。其具有較佳係從 1.5 至 6，特佳係從 1.8 至 3 且極特佳係從 1.9 至 2.1 之 OH 官能度。

此類聚合多元醇係聚胺基甲酸酯塗布技術中本身所已知的聚酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚胺基甲酸酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯聚丙烯酸酯多元醇、聚胺基甲酸酯聚丙烯酸酯多元醇、聚胺基甲酸酯聚酯多元醇、聚胺基甲酸酯聚醚多元醇、聚胺基甲酸酯聚碳酸酯多

元醇及聚酯聚碳酸酯多元醇。其可單獨或以任何彼此混合之所需混合物形式用於 A2) 中。

此類聚酯多元醇係二元醇及視情況選用三元醇和四元醇與二羧酸以及視情況選用三羧酸和四羧酸或羥基羧酸或內酯之本身已知的聚縮合產物。亦可使用低碳數醇之對應聚羧酸酐或對應聚羧酸酯取代游離聚羧酸用於聚酯之製備中。

適合的二元醇實例係乙二醇、丁二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚烷二醇如聚乙二醇以及 1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、丁二醇(1,3)、丁二醇(1,4)、己二醇(1,6)及其異構物、新戊二醇或新戊二醇羥基三甲基乙酸酯，較佳係己二醇(1,6)及其異構物、新戊二醇及新戊二醇羥基三甲基乙酸酯。而且，亦可使用多元醇如三羥甲基丙烷、甘油、丁四醇、季戊四醇、三羥甲基苯或三羥基乙基三聚異氰酸酯。

可使用苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、四氫苯二甲酸、六氫苯二甲酸、環己烷二羧酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、戊二酸、四氯苯二甲酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、伊康酸、丙二酸、辛二酸、2-甲基琥珀酸、3,3-二乙基戊二酸及/或 2,2-二甲基琥珀酸作為二羧酸。對應酸酐亦可用作酸源。

欲酯化之多元醇所提供的平均官能度係 >2 ，可另外伴隨使

用單羧酸，如苯甲酸及己烷羧酸。

較佳酸係上述類型之脂族或芳族酸。特佳係己二酸、間苯二甲酸及視情況選用之偏苯三甲酸。

在具有末端羥基之聚酯多元醇的製備中可伴隨用作反應物之羥基羧酸係(例如)羥基己酸、羥基丁酸、羥基癸酸、羥基硬脂酸及類似物。適合的內酯係己內酯、丁內酯及其同系物。以己內酯為佳。

A2)中亦可使用數目平均分子量 M_n 為 400 至 8000 克/莫耳，較佳係從 600 至 3000 克/莫耳之含有羥基之聚碳酸酯，較佳係聚碳酸酯二元醇。其可藉碳酸衍生物，如碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或光氣與多元醇，較佳係二元醇反應而獲得。

此類二元醇之實例係乙二醇、1,2-及 1,3-丙二醇、1,3-及 1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,4-雙羥基甲基環己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基戊二醇-1,3、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、雙酚 A 及上述類型之經內酯改質的二元醇。

聚碳酸酯二元醇較佳係包含 40 至 100 重量%之己二醇，更佳係 1,6-己二醇及/或己二醇衍生物。此類己二醇衍生物係以己二醇為基質且除了末端 OH 基外還包含酯基或醚基。

此類衍生物可藉由己二醇與過量己內酯反應或藉由己二醇自身進行醚化反應以形成二己二醇或三己二醇而獲得。

取代純聚碳酸酯二元醇或除了其之外，亦可將聚醚-聚碳酸酯二元醇用於 A2) 中。

含羥基聚碳酸酯較佳係具有線性結構。同樣地可將聚醚多元醇用於 A2) 中。

適合者為(例如)聚胺基甲酸酯化學中本身已知可藉四氫呋喃以陽離子開環方式進行聚合反應而獲得之聚丁二醇聚醚。

適合的聚醚多元醇亦為本身已知之氧化苯乙烯、環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷及/或表氯醇與二或多官能基起始劑分子之加成產物。亦可使用以環氧乙烷與二或多官能基起始劑分子之至少部分加成物為基質的聚醚多元醇作為組分 A4)(非離子親水化劑)。

可使用所有根據先前技術已知化合物，如(例如)水、丁基二甘醇、甘油、二乙二醇、三羥甲基丙烷、丙二醇、山梨醇、伸乙二胺、三乙醇胺、1,4-丁二醇物作為適合的起始劑分子。較佳起始劑分子係水、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、二乙二醇及丁基二甘醇。

該等聚胺基甲酸酯分散液(I)之特佳形式包含聚碳酸酯多元醇與聚丁二醇多元醇之混合物作為組分 A2)，在該混合物中聚碳酸酯多元醇的含量係從 20 至 80 重量%，且聚丁二醇多元醇的含量係從 80 至 20 重量%。較佳係 30 至 75 重量%之量的聚丁二醇多元醇及 25 至 70 重量%之量的聚碳酸酯多元醇。特佳係 35 至 70 重量%之量的聚丁二醇多元醇及 30 至 65 重量%之量的聚碳酸酯多元醇，各情況的附帶條件為聚碳酸酯與聚丁二醇多元醇之重量百分率總和為 100%且該聚碳酸酯與聚丁二醇聚醚多元醇之總和佔組分 A2)之比例為至少 50 重量%，較佳係 60 重量%，特佳係至少 70 重量%。

組分 A3)之化合物具有 62 至 400 克/莫耳之分子量。

在 A3)中可使用具有高達 20 個碳原子之所提分子量範圍的多元醇，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、環己二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,6-己二醇、新戊二醇、氫醌二羥基乙基醚、雙酚 A(2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷)、經氫化之雙酚 A(2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷)、三羥甲基丙烷、甘油、季戊四醇以及其任何彼此混合之所需混合物。

亦適合者係所提分子量範圍之酯二元醇，如羥基丁基--羥基己酸酯、-羥基己基--羥基丁酸酯、己二酸(-羥基乙基)酯或

對苯二甲酸雙(羥基乙基)酯。

A3)中亦可使用單官能基異氰酸酯反應性含羥基化合物。此類單官能基化合物之實例係乙醇、正丁醇、乙二醇單丁基醚、二乙二醇單甲基醚、乙二醇單丁基醚、二乙二醇單丁基醚、丙二醇單甲基醚、二丙二醇單甲基醚、三丙二醇單甲基醚、二丙二醇單丙基醚、丙二醇單丁基醚、二丙二醇單丁基醚、三丙二醇單丁基醚、2-乙基己醇、1-辛醇、1-十二醇、1-十六醇。

組分 A3)之較佳化合物係 1,6-己二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇及三羥甲基丙烷。

將組分 A4)之陰離子或潛在陰離子親水化化合物理解為所有包含至少一個異氰酸酯反應性基如羥基及至少一個官能度如(例如)-COO⁻M⁺、-SO₃⁻M⁺、PO(O⁻M⁺)₂的化合物，其中 M⁺為(例如)金屬陽離子、H⁺、NH₄⁺、NHR₃⁺，其中 R 在各情況下係 C₁-C₁₂-烷基、C₅-C₆-環烷基及/或 C₂-C₄-羥基烷基，其中該官能度與水性媒介相互作用時係進入 pH 相依性解離平衡中並依此方式可具負電荷或中性電荷。適合的陰離子或潛在陰離子親水化化合物係單-及二羥基羧酸、單-及二羥基磺酸以及單-及二羥基膦酸和其鹽。此類陰離子或潛在陰離子親水化劑之實例係二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸、羥基三甲基乙酸、蘋果酸、檸檬酸、甘醇酸、乳酸及

2-丁二醇與 NaHSO_3 之丙氧基化加成物，如 DE-A 2 446 440，第 5-9 頁，式 I-III 中所述般。組分 A4) 之較佳陰離子或潛在陰離子親水化劑係這些上述類型具有羧酸鹽或羧酸基及/或磺酸鹽基者。

特佳陰離子或潛在陰離子親水化劑 A4) 係這些包含羧酸鹽或羧酸基作為離子基或潛在離子基者，如二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸及羥基三甲基乙酸鹽及其鹽。

組分 A4) 之適合的非離子親水化化合物係(例如)包含至少一個羥基或胺基，較佳係至少一個羥基之聚氧化烯醚。

實例係每個分子統計平均具有 5 至 70 個，較佳係 7 至 55 個環氧乙烷單位之單羥基官能基聚環氧烷聚醚醇並可以本身已知方式藉由適合起始劑分子烷氧化而獲得(如 Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie，第 4 版，第 19 卷，Verlag Chemie，Weinheim 第 3138 頁)。

其係純聚環氧乙烷醚或以所存在之所有環氧烷單位計包含至少 30 莫耳%，較佳係至少 40 莫耳%之環氧乙烷單位之混合聚環氧烷醚。

特佳非離子化合物係包含 40 至 100 莫耳%之環氧乙烷單位及 0 至 60 莫耳%之環氧丙烷單位的單官能基混合聚環氧烷

聚醚。

適合用於此類非離子親水化劑之起始劑分子係飽和單醇類如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、戊醇、己醇、辛醇及壬醇之異構物、正癸醇、正十二醇、正十四醇、正十六醇、正十八醇、環己醇、甲基環己醇或羥基甲基環己烷之異構物、3-乙基-3-羥基甲基氧雜環丁烷或四氫呋喃醇、二乙二醇單烷基醚如(例如)二乙二醇單丁基醚、不飽和醇類如烯丙基醇、1,1-二甲基烯丙基醇或油醇、芳族醇類如酚、甲酚或甲氧基酚之異構物、芳脂族醇類如苯甲基醇、洋茴香醇或桂皮醇、二級單胺如二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、二異丙基胺、二丁基胺、雙(2-乙基己基)胺、N-甲基-及 N-乙基-環己基胺或二環己基胺以及雜環二級胺如嗎福啉、吡咯啉、哌啉或 1H吡唑。較佳起始劑分子係上述類型之飽和單醇類。特佳係利用二乙二醇單丁基醚或正丁醇作為起始劑分子。

適合用於烷氧化反應之環氧烷特別係環氧乙烷及環氧丙烷，其可以任何所需順序或以混合物形式用於烷氧化反應中。

可使用二或聚胺如 1,2-伸乙二胺、1,2-及 1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,6-二胺基己烷、異佛酮二胺、2,2,4-與 2,4,4-三甲基六亞甲基二胺之異構混合物、2-甲基五亞甲基二胺、二伸乙三胺、三胺基壬烷、1,3-及 1,4-二甲苯基二胺、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -

四甲基-1,3-及-1,4-二甲苯基二胺和 4,4'-二胺基環己基甲烷及/或二甲基伸乙二胺作為組分 B1)。亦可使用脍或醯脍如己二酸二醯脍。較佳係異佛酮二胺、1,2-伸乙二胺、1,4-二胺基丁烷、脍及二伸乙三胺。

亦可使用除了一級胺基以外亦包含二級胺基或除了胺基(一級或二級)以外亦包含 OH 基之化合物作為組分 B1)。其實例為一級/二級胺，如二乙醇胺、3-胺基-1-甲基胺基丙烷、3-胺基-1-乙基胺基丙烷、3-胺基-1-環己基胺基丙烷、3-胺基-1-甲基胺基丁烷、烷醇胺類如 N-胺基乙基乙醇胺、乙醇胺、3-胺基丙醇、新戊醇胺。

亦可使用單官能基異氰酸酯反應性胺化合物，如(例如)甲基胺、乙基胺、丙基胺、丁基胺、辛基胺、月桂基胺、硬脂基胺、異壬氧基丙基胺、二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、二丁基胺、N-甲基胺基丙基胺、二乙基(甲基)胺基丙基胺、嗎福啉、哌啶或其經適合取代之衍生物、二-一級胺(diprimary amine)與單羧酸之醯胺胺類、二-一級胺之 monoketone、一級/三級胺，如 N,N-二甲基胺基丙基胺作為組分 B1)。

組分 B)之較佳化合物係脍、1,2-伸乙二胺、1,4-二胺基丁烷及異佛酮二胺。

將組分 B2)之陰離子或潛在陰離子親水化合物理解成所

有包括至少一個異氰酸酯反應性基，較佳係胺基以及至少一個官能度如(例如)-COO⁻M⁺、-SO₃⁻M⁺、PO(O⁻M⁺)₂的化合物，其中 M⁺係(例如)金屬陽離子、H⁺、NH₄⁺、NHR₃⁺，其中 R 在各情況下為 C₁-C₁₂-烷基、C₅-C₆-環烷基及/或 C₂-C₄-羥基烷基，其中該官能度在與水性媒介相互作用時進入 pH 相依性解離平衡中並以該方式可具負電荷或中性電荷。

適合的陰離子或潛在陰離子親水化化合物係單-及二胺基羧酸、單-及二胺基磺酸以及單-及二胺基膦酸和其鹽。此類陰離子或潛在陰離子親水化劑之實例係 N-(2-胺基乙基)-β-丙胺酸、2-(2-胺基乙基胺基)乙烷磺酸、伸乙二胺丙基磺酸、伸乙二胺丁基磺酸、1,2-或 1,3-伸丙二胺-β-乙基磺酸、甘胺酸、丙胺酸、牛磺酸、離胺酸、3,5-二胺基苯甲酸及 IPDA 與丙烯酸之加成產物(EP-A 0 916 647，實例 1)。亦可使用由 WO-A 01/88006 已知之環己基胺基丙烷磺酸(CAPS)作為陰離子或潛在陰離子親水化劑。

組分 B2)之較佳陰離子或潛在陰離子親水化劑係這些上述類型具有羧酸鹽或羧酸基及/或磺酸鹽基者，如 N-(2-胺基乙基)-β-丙胺酸、2-(2-胺基乙基胺基)乙烷磺酸或 IPDA 與丙烯酸之加成產物(EP-A 0 916 647，實例 1)等之鹽。

亦可使用陰離子或潛在陰離子親水化劑與非離子親水化劑之親水化混合物。

在製備特殊聚胺基甲酸酯分散液之較佳具體表現中係使用下列含量之組分 A1)至 A4)及 B1)至 B2)，其中個別含量之總和總是為 100 重量%：

從 5 至 40 重量%之組分 A1)，

從 55 至 90 重量%之 A2)，

總計從 0.5 至 20 重量%之組分 A3)與 B1)，

總計從 0.1 至 25 重量%之組分 A4)與 B2)，其中以組分 A1)至 A4)及 B1)至 B2)之總量計，使用從 0.1 至 5 重量%選自組分 A4)及/或 B2)之陰離子或潛在陰離子親水化劑。

在製造特殊聚胺基甲酸酯分散液之特佳具體表現中係使用下列含量之組分 A1)至 A4)及 B1)至 B2)，其中個別含量之總和總是為 100 重量%：

從 5 至 35 重量%之組分 A1)，

從 60 至 90 重量%之 A2)，

總計從 0.5 至 15 重量%之組分 A3)與 B1)，

總計從 0.1 至 15 重量%之組分 A4)與 B2)，其中以組分 A1)至 A4)及 B1)至 B2)之總量計，使用從 0.2 至 4 重量%選自組分 A4)及/或 B2)之陰離子或潛在陰離子親水化劑。

在製造特殊聚胺基甲酸酯分散液之極特佳具體表現中係使用下列含量之組分 A1)至 A4)及 B1)至 B2)，其中個別含量之總和總是為 100 重量%：

從 10 至 30 重量%之組分 A1)，

從 65 至 85 重量%之 A2)，

總計從 0.5 至 14 重量%之組分 A3)與 B1)，

總計從 0.1 至 13.5 重量%之組分 A4)與 B2)，其中以組分 A1)至 A4)及 B1)至 B2)之總量計，使用從 0.5 至 3.0 重量%選自組分 A4)及/或 B2)之陰離子或潛在陰離子親水化劑。

經陰離子親水化之聚胺基甲酸酯分散液(I)的製造可在一或多個步驟中以均相或在多步驟反應的情況下部分以分散相的形式進行。當 A1)至 A4)之加成聚合反應已完全或部分完成時，進行分散、乳化或溶解步驟。這視情況可以分散相接著進行另一加成聚合反應或改質。

因此可使用所有由先前技術已知之方法，如(例如)預聚物混合法，丙酮法或熔化分散法。較佳係使用丙酮法。

藉由丙酮法製造通常係將所有或部分用於製備異氰酸酯官能基聚胺基甲酸酯預聚物之成分 A2)至 A4)及聚異氰酸酯組分 A1)放入容器中，視情況以一可與水互溶但對異氰酸酯基呈惰性之溶劑稀釋並將混合物加熱至範圍從 50 至 120°C 之溫度。可使用聚胺基甲酸酯化學中已知觸媒加速異氰酸酯加成反應。

適合溶劑係慣用脂族、酮官能基溶劑如丙酮、2-丁酮，其

不僅可在製備開始時加入，亦可在製備後視情況分次加入。較佳係丙酮及 2-丁酮。

可另外使用其他溶劑如二甲苯、甲苯、環己烷、乙酸丁酯、乙酸甲氧基丙酯、N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮、具有醚或酯單位之溶劑並可將其完全或部分蒸掉，或在 N-甲基吡咯啉酮及 N-乙基吡咯啉酮的情況下保留在分散液中。但較佳係不使用非慣用脂族、酮官能基溶劑之任何其他溶劑。

接著計量加入任何未在反應開始時加入之成分 A1)至 A4)。

從 A1)至 A4)製備聚胺基甲酸酯預聚物時，異氰酸酯基與異氰酸酯反應性基的比例係從 1.05 至 3.5，較佳係從 1.2 至 3.0，更佳係從 1.3 至 2.5。

組分 A1)至 A4)形成預聚物之反應係部分或全部完成，但較佳係全部完成。以此方式可以無溶劑形式或以溶液形式獲得包含游離異氰酸酯基之聚胺基甲酸酯預聚物。

使潛在陰離子基部分或完全轉化成陰離子基之中和步驟係利用鹼如三級胺，例如各烷基具有 1 至 12 個碳原子，較佳係 1 至 6 個碳原子，特佳係 2 至 3 個碳原子之三烷基胺或鹼金屬鹼如對應氫氧化物進行。

其實例為三甲基胺、三乙基胺、甲基二乙基胺、三丙基胺、N-甲基嗎福啉、甲基二異丙基胺、乙基二異丙基胺及二異丙基乙基胺。該等烷基亦可帶有羥基，(例如)就如二烷基單烷醇胺、烷基二烷醇胺及三烷醇胺。視情況亦可使用無機鹼，如水性氨溶液或氫氧化鈉或鉀作為中和劑。

較佳係氨、三乙基胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺或二異丙基乙基胺以及氫氧化鈉和氫氧化鉀，特佳係氫氧化鈉和氫氧化鉀。

鹼的用量係欲中和酸基含量之 50 至 125 莫耳%，較佳係 70 至 100 莫耳%。若分散水已包含中和劑，則亦可在分散時同時進行中和。

之後，在另一程序步驟中，若這尚未發生或僅部分完成，則藉由脂族酮如丙酮或 2-丁酮的幫助使所得預聚物溶解。

在步驟 B) 之鏈伸長反應中， NH_2 -及/或 NH -官能基組分係與該預聚物仍剩餘之異氰酸酯基部分或全部反應。該鏈伸長/終止反應較佳係在分散於水中之前進行。

鏈終止反應係習慣使用具有異氰酸酯反應性基之胺 B1)，如甲基胺、乙基胺、丙基胺、丁基胺、辛基胺、月桂基胺、硬脂基胺、異壬氧基丙基胺、二甲基胺、二乙基胺、二丙基

胺、二丁基胺、N-甲基胺基丙基胺、二乙基(甲基)胺基丙基胺、嗎福啉、哌啶或其經適當取代之衍生物、二-一級胺與單羧酸之鹽胺胺、二-一級胺之 monoketone、一級/三級胺，如 N,N-二甲基胺基丙基胺。

若使用根據定義 B2)具有 NH_2 基或 NH 基之陰離子或潛在陰離子親水化劑進行部分或整個鏈伸長反應，則預聚物之鏈伸長反應較佳係在分散前發生。

視情況溶於水或溶劑之胺組分 B1)及 B2)可單獨或以混合物形式用於根據本發明方法中，原則上可使用任何添加順序。

當伴隨使用水或有機溶劑作為稀釋劑時，在 B)中用於進行鏈伸長反應之組分中的稀釋劑含量較佳係從 70 至 95 重量 %。

分散較佳係在鏈伸長反應後進行。對於分散，視情況可藉強力剪力，如(例如)激烈攪拌將已溶解並經鏈伸長之聚胺基甲酸酯聚合物導入分散水中，或相反地將該分散水攪入該經鏈伸長之聚胺基甲酸酯聚合物溶液中。較佳係將水加入該已溶解經鏈伸長之聚胺基甲酸酯聚合物中。

然後，習慣上藉由蒸餾去除分散步驟後仍包含在該分散液中之溶劑。亦可在該分散步驟期間將其去除。

有機溶劑在聚胺基甲酸酯分散液(I)中之殘留含量以總分散液計一般係小於 1.0 重量%。

本發明根本聚胺基甲酸酯分散液(I)之 pH 值一般係小於 9.0，較佳係小於 8.5，特佳係小於 8.0，極特佳係從 6.0 至 7.5。

聚胺基甲酸酯分散液(I)之固體含量係從 40 至 70 重量%，較佳係從 50 至 65 重量%，特佳係從 55 至 65 重量%。

該等聚胺基甲酸酯分散液(I)可為非官能基或經羥基或胺基官能基化。此外，在一非較佳具體表現中，該等分散液(I)亦可如(例如)DE-A 19 856 412 中所述般具有嵌段狀異氰酸酯基形式之反應性基。

在該等組成物中可使用任何包含至少 2 個陽離子基之聚胺基甲酸酯-聚脲分散液作為凝聚劑(II)。較佳係粒子實質上藉由脲基交聯之聚胺基甲酸酯-聚脲分散液。

該等對應經陽離子親水化之聚胺基甲酸酯-聚脲分散液(II)係由下列各者所製得

C1)如 A1)所述之聚異氰酸酯組分藉與

C2)含有陽離子基或可轉化成陽離子基之單位的異氰酸酯

反應性化合物反應並視情況與

C3)A4)中所述組分之非離子親水化合物反應及視情況與
C4)A2)中所提聚合多元醇及/或 A3)中所述羥基官能基化合物反應

接著將所得預聚物分散於水中，由剩餘異氰酸酯基形成脲鍵。

可使用包含陽離子基或可轉化成陽離子基之單位的異氰酸酯反應性化合物作為聚胺基甲酸酯-聚脲分散液(II)之親水化劑 C3)。異氰酸酯反應性基之實例為羥基、一級或二級胺，任何具有至少一個三級胺氮原子之所需羥基及/或胺基官能基單官能基及特別係雙官能基化合物係適合的，其中至少部分三級氮原子可在異氰酸酯加成聚合反應期間或結束後藉由中和或四級化轉化成四級銨基。其包括(例如)如下化合物：2-(N,N-二甲基胺基)-乙基胺、N-甲基-二乙醇胺、N-甲基-二異丙醇胺、N-乙基-二乙醇胺、N-乙基-二異丙醇胺、N,N'-雙-(2-羥基乙基)全氫吡啶、N-甲基-雙(3-胺基丙基)-胺、N-甲基-雙(2-胺基乙基)-胺、N,N',N''-三甲基-二仲乙三胺、N,N-二甲基胺基乙醇、N,N-二乙基胺基乙醇、1-N,N-二乙基胺基-2-胺基乙烷、1-N,N-二乙基胺基-3-胺基丙烷、2-二甲基胺基甲基-2-甲基-1,3-丙二醇、N-異丙基-二乙醇胺、N-丁基-二乙醇胺、N-異丁基-二乙醇胺、N-油基二乙醇胺、N-硬脂基二乙醇胺、乙氧基化椰子脂肪胺、N-烯丙基-二乙醇胺、N-甲基二異丙醇胺、N-丙基-二異丙醇胺及/或 N-丁基-二異丙

醇胺。亦可依次併入四級銨基及三級胺基或併入所提胺基官能基親水化劑之混合物。

為了產生陽離子親水化作用，離子基，即三級或四級銨基之併入較佳係伴隨含有三級胺基之結構組分的使用而發生，接著藉以無機或有機酸如(例如)氫氯酸、乙酸、反丁烯二酸、己二酸、順丁烯二酸、乳酸、酒石酸、草酸、N-甲基-N-(甲基胺基羰基)-胺基甲烷磺酸或磷酸中和或藉由適合四級化劑如(例如)甲基氯、甲基碘、硫酸二甲酯、苯甲基氯、氯乙酸乙酯或溴乙醯胺進行四級化作用而將該等三級胺基轉化成對應銨基。原則上，此含有三級氮之結構組分的中和或四級化作用亦可發生在該異氰酸酯加成聚合反應之前或期間，雖然較不偏好如此進行。亦可經由含有三級胺基之聚醚多元醇將三級或四級銨基導入該等聚異氰酸酯加成聚合產物中並接著中和或四級化該等三級胺基。亦可依次或以混合物形式併入四級銨基及三級胺基。

中和作用亦可藉由溶解中和劑於水中、平行加入中和劑與水或藉加入水後再加入中和劑的方式與分散於水同時進行。

中和或四級化的程度一般係從 20 至 300%，較佳係從 50 至 200%，特佳係 70 至 130%。

經陽離子親水化之聚胺基甲酸酯-聚脲分散液(II)的製備係依類似經陰離子親水化之聚胺基甲酸酯分散液(I)所述原理及方法進行。

在製備經陽離子親水化之聚胺基甲酸酯-聚脲分散液(II)之較佳具體表現中係使用下列用量之組分 C1)至 C4)，其個別用量總和總係為 100 重量%：

從 20 至 95 重量%之組分 C1)，

從 3 至 30 重量%之組分 C2)，

總計從 0 至 50 重量%之組分 C3)，

總計從 0 至 50 重量%之組分 C4)。

在製備經陽離子親水化之聚胺基甲酸酯-聚脲分散液(II)之特佳具體表現中係使用下列用量之組分 C1)至 C4)，其個別用量總和總係為 100 重量%：

從 40 至 90 重量%之組分 C1)，

從 5 至 20 重量%之組分 C2)，

總計從 0 至 30 重量%之組分 C3)，

總計從 0 至 30 重量%之組分 C4)。

較佳經陽離子親水化之聚胺基甲酸酯-聚脲分散液(II)係利用平均異氰酸酯官能度大於或等於 3 且藉由水與異氰酸酯基反應而在分散粒子內發生交聯形成脲鍵之聚異氰酸酯 A1)所製得。

該等經陽離子親水化之聚胺基甲酸酯-聚脲分散液(II)之固體含量一般係從 10 至 65 重量%，較佳係從 20 至 55 重量%，特佳係從 25 至 40 重量%。

較佳經陽離子親水化之聚胺基甲酸酯-聚脲分散液(II)包含粒徑從 10 至 800 毫微米，較佳係從 20 至 500 毫微米之粒子。

藉由酸鹼滴定所量得粒子表面上之陽離子基或潛在陽離子基含量一般係每克固體具有 20 至 5000 莫耳，較佳係從 300 至 4000 莫耳。

可用作泡沫安定劑(III)之已知市售化合物者為如(例如)水溶性脂肪酸醯胺、硫琥珀醯胺、煙磺酸鹽或肥皂狀化合物(脂肪酸鹽)，例如這些該親脂性基包含 12 至 24 個碳原子之化合物，特別係烴基具有 12 至 22 個碳原子之烷磺酸鹽、整個烴基具有 14 至 24 個碳原子之烷基苯磺酸鹽或具有 12 至 24 個碳原子之脂肪酸的脂肪酸醯胺或肥皂狀脂肪酸鹽。該等水溶性脂肪酸醯胺較佳係單-或二-(C₂-C₃-烷醇)胺之脂肪酸醯胺。該等肥皂狀脂肪酸鹽可為(例如)鹼金屬鹽、胺鹽或未經取代之銨鹽。將一般已知化合物，例如月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、油酸、硬脂酸、蓖麻油酸、蘿酸或花生酸或市售脂肪酸，例如椰子脂肪酸、牛脂脂肪酸、大豆脂

肪酸或市售油酸以及其氫化產物納入考慮作為脂肪酸。

泡沫安定劑(III)較佳係這些在發泡條件下或在塗布條件下不會分解者。

較佳係使用硫琥珀醯胺與硬脂酸銨之混合物。硫琥珀醯胺與硬脂酸銨之混合物較佳係包含從 20 至 60 重量%之硬脂酸銨，特佳係從 30 至 50 重量%之硬脂酸銨及較佳係 80 至 40 重量%之硫琥珀二醯胺，特佳係 70 至 50 重量%之硫琥珀醯胺，其中重量百分比係以兩種泡沫安定劑類型之非揮發性組分計且在這兩種情況下之重量%總和皆係 100 重量%。

根據本發明塗層組成物亦包含交聯劑(IV)。視交聯劑(IV)及水性聚胺基甲酸酯分散液(I)之選擇而定，可產生單一組分系統及雙組分系統。在本發明範疇內，可將單一組分塗層系統理解為黏合劑組分(I)與交聯劑組分(IV)可儲存在一起而無發生交聯反應至顯著程度或不利接續應用之程度的塗層組成物。在本發明範疇內，可將雙組分塗層系統理解為黏合劑組分(I)與交聯劑組分(IV)因其高反應性而必須儲存在不同容器中之塗層組成物。該等兩組分係在塗布前不久才混合，然後其一般進行反應而不需另外活化。適合的交聯劑(IV)係(例如)經嵌段或未經嵌段聚異氰酸酯交聯劑、醯胺-及胺-甲醛樹脂、酚系樹脂、醛及酮樹脂，如(例

如)酚-甲醛樹脂、可溶酚醛樹脂、呋喃樹脂、脲樹脂、胺甲酸酯樹脂、三吡樹脂、三聚氰胺樹脂、苯并胍胺樹脂、氰胺化物樹脂或苯胺樹脂。較佳係三聚氰胺-甲醛樹脂，其中高達20 莫耳%之三聚氰胺可被等當量之脲取代。特佳係經甲基化三聚氰胺，例如二-、三-及/或四-經甲基三聚氰胺。

習慣使用呈濃縮水溶液形式之三聚氰胺-甲醛樹脂，其固體含量係從30至70重量%，較佳係從35至65重量%，特佳係從40至60重量%。

可用作增稠劑(V)者為慣用增稠劑，如糊精、澱粉或纖維素衍生物如纖維素醚或羥基乙基纖維素、以聚丙烯酸、聚乙炔基吡咯啉酮、聚(甲基)丙烯酸系化合物或聚胺基甲酸酯(結合增稠劑)為基質之全有機合成增稠劑以及無機增稠劑，如皂土或矽石。

本發明根本組成物以乾物質計一般包含從80至99.5重量份數之分散液(I)，從0.5至5重量份數之陽離子絮凝劑(II)、從0.1至10重量份數之發泡助劑(III)、從0至10重量份數之交聯劑(IV)及從0至10重量%之增稠劑(V)。

本發明根本組成物以乾物質計較佳係包含從85至97重量份數之分散液(I)，從0.75至4重量份數之陽離子絮凝劑(II)、從0.5至6重量份數之發泡助劑(III)、從0.5至5重量

份數之交聯劑(IV)及從 0 至 5 重量%之增稠劑(V)。

本發明根本組成物以乾物質計特佳係包含從 89 至 97 重量份數之分散液(I)，從 0.75 至 3 重量份數之陽離子絮凝劑(II)、從 0.5 至 5 重量份數之發泡助劑(III)、從 0.75 至 4 重量份數之交聯劑(IV)及從 0 至 4 重量%之增稠劑(V)。

除了組分(I)至(V)之外，其他水性黏合劑亦可用於本發明根本組成物中。此類水性黏合劑可由(例如)聚酯、聚丙烯酸酯、聚環氧化物或其他聚胺基甲酸酯聚合物構成。亦可使用如(例如)EP-A 0 753 531 中所述般之含輻射可固化黏合劑之組合物。此外，亦可使用其他陰離子或非離子分散液，如聚乙酸乙烯酯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚氯乙烯、聚丙烯酸酯及共聚物分散液。

在根據本發明方法中，發泡係藉由高速下機械攪拌該組成物，換言之藉由高剪切力的導入或發泡氣體之擴展，如(例如)壓縮空氣發泡的方式進行。

機械發泡可利用任何所需機械攪拌、混合及分散技術進行。因此，一般係導入空氣，但亦可使用氮及其他氣體以達此目的。

由組分 I)至 V)製備根據本發明塗層組成物係藉以任何所需

順序以技術上已知方法均勻混合所有組分的方式完成。亦可在發泡步驟期間或之後加入組分 II。

根據本發明塗層組成物亦可另外包含抗氧化劑及/或光安定劑及/或其他輔助物質和添加劑，如(例如)乳化劑、消泡劑、增稠劑。最後填料、塑化劑、顏料、矽石溶膠、鋁、黏土、分散液、助流劑或搖變減黏劑亦可存在。視根據本發明以 PUR 分散液為基質之塗料組成物的所需性質輪廓及預定用途而定，最終產物中以總乾物質計可存在高達 70 重量%之此類填料。

亦可藉由聚丙烯酸酯改質根據本發明塗層組成物。為此目的，如(例如)DE-A-1 953 348、EP-A 0 167 188、EP-A 0 189 945 及 EP-A 0 308 115 中所述般，烯系不飽合單體，例如(甲基)丙烯酸與具有 1 至 18 個碳原子之醇的酯類、苯乙烯、乙烯基酯類或丁二烯係在聚胺基甲酸酯分散液的存在下進行乳化聚合反應。該等單體包含一或多個烯系雙鍵。而且，該等單體可包含如羥基、環氧基、羥甲基或乙醯乙醯氧基之官能基。

本發明亦關於根據本發明塗層組成物在種類廣泛之載體材料上製造微孔性塗層的用途。

適合的載體材料特別係平織物結構物、金屬、玻璃、陶瓷、

混凝土、天然岩石、皮革、天然纖維及塑膠，如 PVC 之平基板、聚烯烴、聚胺基甲酸酯或類似物。

在本發明範疇內，將平織物結構物理解為(例如)編織物、針織物、黏合及非黏合不織物。該等平織物結構物可由合成或天然纖維及/或其混合物構成。原則上，任何所需纖維之織物皆適合用於根據本發明方法中。

● 根據本發明塗層組成物係安定的且視其組成而定，一般具有高達 24 小時之最大加工時間。

由於根據本發明塗層組成物在膜形成後之極佳伸展性及高拉力強度，其係特別適合用於製造可撓曲基板上之微孔性塗層。

● 該等微孔性塗層係藉由先使根據本發明包含組分 I)至 V)之塗層組成物發泡而製得。

在根據本發明方法中，發泡係藉由高速下機械攪拌該組成物，換言之藉由高剪切力的導入或發泡氣體之擴展，如(例如)壓縮空氣發泡的方式達到。

機械發泡可利用任何所需機械攪拌、混合及分散技術進行。因此，一般係導入空氣，但亦可使用氮及其他氣體以

達此目的。

在發泡期間或其後立刻將因此所獲得之發泡體塗布在基板上或導入一模型中並乾燥之。

原則上亦可進行具有中間乾燥步驟之多層塗布。但為更快速乾燥並固定該等發泡體，較佳係使用高於 30℃ 之溫度。但在乾燥期間，溫度應不超過 200℃，較佳係 160℃。以兩或多個階段進行乾燥並適當增加溫度梯度亦有利於防止塗層沸騰。

乾燥一般係利用本身已知之加熱及乾燥設備，如(循環空氣)乾燥箱、熱空氣或 IR 輻射器進行。亦可藉使該經塗布基板通過熱表面，例如輥上的方式乾燥。

塗布及乾燥各可不連續或連續地進行，但較佳係以完全連續方法進行。

乾燥前，聚胺基甲酸酯發泡體之泡沫密度一般係從 50 至 800 克/公升，較佳係從 200 至 700 克/公升，特佳係從 300 至 600 克/公升(以一公升發泡體積計之所有所用物質的重量[以克表示])。

乾燥並凝聚後，該等聚胺基甲酸酯發泡體具有一氣室彼此

互通之微孔性、至少部分開室結構。乾發泡體之密度一般係從 0.3 至 0.7 克/立方公分，較佳係從 0.3 至 0.6 克/立方公分，極特佳係從 0.3 至 0.5 克/立方公分。該等聚胺基甲酸酯發泡體具有良好機械強度及高彈性。最大拉力強度值一般係大於 0.2 牛頓/平方毫米，且最大伸長率係大於 250%。最大拉力強度較佳係大於 0.4 牛頓/平方毫米，伸長率係大於 350%(根據 DIN 53504 所測得)。

● 乾燥後，該等聚胺基甲酸酯發泡體之厚度一般係從 0.1 毫米至 50 毫米，較佳係從 0.5 毫米至 20 毫米，特佳係從 1 毫米至 10 毫米，極特佳係從 1 毫米至 5 毫米。

另外，該等聚胺基甲酸酯發泡體可黏接、層壓或塗布其他材料如(例如)以水凝膠為基質之材料、(半-)滲透膜、塗層或其他發泡體。

● 然後，藉由慣用塗布裝置，例如刀，例如塗抹刀、輥或其他發泡體塗布裝置將該已發泡組成物塗布在載體上。塗布可在一面或兩面上進行。塗布量亦經選擇使第二乾燥步驟後所增加的重量相對於織物載體係從 30%至 100%，較佳係從 40%至 80%，特佳係從 45%至 75%。每平方米之塗布量可受密閉刮刀系統的壓力或模板測量影響。濕塗層重量較佳係相當於織物載體的重量。發泡體在載體上之分解速率係視泡沫安定劑(III)的性質及用量、凝聚劑(II)及水性聚胺

基甲酸酯分散液(I)之離子性而定。

所得開孔氣室結構之固定係藉在從 35 至 100°C，較佳係從 60°C 至 100°C，特佳係從 70°C 至 100°C 之溫度下乾燥的方式進行。乾燥可發生在慣用乾燥器中。亦可在微波(HF)乾燥器中乾燥。

必要時，接著可在另一乾燥步驟中再次固定該發泡體基材。此視情況選用之額外固定步驟較佳係在從 100°C 至 175°C，特佳係在從 100°C 至 150°C，極特佳係在從 100°C 至 139°C 之溫度下進行，乾燥時間係經選擇以確保 PUR 發泡體基材充分高度交聯。

或者，乾燥及固定可在凝聚作用後單一步驟中藉由直接加熱至較佳 100°C 至 175°C，特佳係從 100 至 150°C，極特佳係從 100°C 至 139°C 的方式進行，接觸時間係經選擇以確保適當乾燥並適當固定 PUR 發泡體基材。

乾織物載體可(例如)在縮合之前、期間或之後藉由研磨、絲絨化、粗糙化及/或滾筒打磨進行表面處理。亦可將數層根據本發明塗層組成物塗布至載體材料上，例如以製造特別厚之發泡體層。

此外，亦可將根據本發明微孔性塗層用於多層結構物中。

本發明亦提供塗有根據本發明微孔性塗層之基板。由於根據本發明組成物或由其所製得之塗層之極佳塗布相關性質，其係特別適合用於塗層或製造外衣、人造皮革物品、鞋子、傢俱護膜、汽車內裝及運動裝備，此名單僅以實例方式提供並不應視為限制。

實例

除非另外陳述，所有百分比皆以重量計。

固體含量係根據 DIN-EN ISO 3251 所測得。除非另外明確提及，NCO 含量係根據 DIN-EN ISO 11909 以容積方式測得。

所用物質及縮寫：

Bayhydur[®] VP LS 以六亞甲基二異氰酸酯為基質不含溶劑且異氰酸酯含量約 16.2%之經親水化聚異氰酸酯，Bayer MaterialScience AG，Leverkusen，DE

Desmodur[®] N 3300：以六亞甲基二異氰酸酯為基質不含溶劑、黏度約 3000mPas 且異氰酸酯含量約 22%之聚異氰酸酯(三聚物)，Bayer MaterialScience AG，Leverkusen，DE

聚醚 LB 25：以環氧乙烷/環氧丙烷為基質、數目平

均分子量為 2250 克/莫耳且 OH 值為 25 毫克 KOH/克之單官能基聚醚 (Bayer MaterialScience AG , Leverkusen , DE)

Isofoam® 16 : 消 泡 劑 , Petrofer-Chemie , Hildesheim , DE

二胺基磺酸鹽 $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ (45% 於水中)

● Desmophen®C2200 : OH 值為 56 毫克 KOH/克且數目平均分子量為 2000 克/莫耳之聚碳酸酯多元醇 (Bayer MaterialScience AG , Leverkusen , DE)

PolyTHF®2000 : OH 值為 56 毫克 KOH/克且數目平均分子量為 2000 克/莫耳之聚丁二醇多元醇 (BASF AG , Ludwigshafen , DE)

● PolyTHF®1000 : OH 值為 112 毫克 KOH/克且數目平均分子量為 1000 克/莫耳之聚丁二醇多元醇 (BASF AG , Ludwigshafen , DE)

Stokal® STA : 以硬脂酸銨為基質且活性成分含量為 30% 之發泡助劑 (Bozzetto GmbH , Krefeld , DE)

Stokal® SR : 以琥珀醯胺為基質且活性成分含量為約 34% 之發泡助劑 (Bozzetto GmbH , Krefeld , DE)

- Praestol[®] 185K : 含有結構 A 且固體含量為 25%之陽離子絮凝助劑(Degussa AG, DE)
- Euderm[®] 紅 : 含有 C.I.P.顏料紅 170 之偶氮顏料製劑(Lanxess AG, Leverkusen, DE)

聚胺基甲酸酯分散液(I)之平均粒徑(紀錄數目平均值)係利用雷射相關光譜法(裝置: Malvern Zetasizer 1000, Malvern 儀器股份有限公司)所測得。

電荷測定:

將一部分樣品稱重至準確度達 0.0001 克(視電荷量而定, 質量一般從 0.2 克至 1 克); 將 5 重量%水性界面活性劑溶液(Brij-96 V, Fluka, Buchs, 瑞士, 產品編號 16011)及二次去離子水加入其中並在加入預定量之氫氯酸(0.1N, 因此批次物之起始 pH 值為約 pH 3; KMF Laborchemie GmbH, Lohmar, 技術編號: KMF 0.1-044.1000)之後, 以水性氫氧化鈉標準溶液(0.05N; Bernd Kraft GmbH, Duisburg, 技術編號: 01056.3000)進行滴定。而且, 為了區分表面電荷與血清電荷, 以離子交換器(Lewatit[®] VP-OC 1293(使用 10 倍交換容量, 以所測得之總電荷計, 攪拌時間 2.0 小時, Lanxess AG, Leverkusen, 混合陰離子/陽離子交換器))處理一部分(約 30 克)分散液並在過濾(E-S Schnellsieb, 棉織物 240 米, Erich Drehkopf GmbH, Ammersbek)後, 滴定所得分散液。在以離子交換器處理後滴定樣品期間測定表面電

荷。藉由總電荷中扣除可算得血清電荷。

以氫氯酸之添加量計，由中性點測定表面電荷可在測量準確度內獲得一可與由消耗不足之氫氧化鈉溶液測定鹼性基之比較值。

由此可推斷所測得電荷量係鹼性並非弱酸性基(如羧基)。當量/克之標示代表每克固體之微當量，一當量係一莫耳離子基。正值代表陽離子電荷，負值代表陰離子電荷。

凝聚劑 1)

藉由脲基交聯之經陽離子親水化之聚胺基甲酸酯-聚脲分散液

在攪拌容器中室溫下，將 71.32 克(0.4 克當量之醇基)之 N,N-二甲基-胺基乙醇加入 429.0 克(1.1 克當量之異氰酸酯基)之 Desmodur[®] N 3300 中。在 20°C 至 30°C 下進行攪拌直到異氰酸酯含量達到 5.04%(滴定測定)。然後逐滴加入 48.1 克乙酸並隨激烈攪拌將 1279 克去離子水(約 25°C)及 0.1 克 Isofoam[®] 16 加入所得混合物中。

約 1 小時後，排出所得分散液至壓力為約 200 毫巴並另外在 20°C 至 30°C 下攪拌約 5 小時。

所得白色分散液具有下列性質：

固體含量：	27%
粒徑(LCS)：	84 毫微米
黏度(黏度計，23℃)	100mPas
pH(23℃)	7.25

電荷測定：總電荷 3078 ± 24 微當量/克，表面電荷 1379 ± 23 微當量/克。

凝聚劑 2)

藉由脲基交聯之經陽離子及非離子親水化之聚胺基甲酸酯-聚脲分散液

在攪拌容器中約 50℃ 之溫度下，將 5.91 克(0.1 克當量)之 1,6-己二醇加入 215.5 克(1.1 克當量之異氰酸酯基)之 Desmodur® N 3300 並在 80℃ 下攪拌約 2 小時直到達到一固定異氰酸酯含量(滴定測定)。然後加入 225.0 克聚醚 LB25 並另外在 80℃ 至 85℃ 下攪拌 3 小時直到達到一固定異氰酸酯含量。然後將混合物冷卻至 30℃，並加入 26.7 克(0.3 克當量之醇基)之 N,N-二甲基胺基乙醇，接著攪拌約 2 小時。

將 18.0 克(0.3 克當量)乙酸溶於 997 克去離子水之溶液及 0.1 克 Isofoam 16 加入該預聚物中並激烈攪拌所得分散液約 2 小時。

然後排出所得分散液至壓力為約 200 毫巴並另外在 20℃ 至 30℃ 下攪拌約 5 小時。

所得白色分散液具有下列性質：

固體含量：	32%
粒徑(LCS)：	784 毫微米
黏度(黏度計，23℃)	160mPas
pH(23℃)	6.46

電荷測定：總電荷 1476 ± 11 微當量/克，表面電荷 510 ± 2 微當量/克。

實例 1：PUR 分散液(組分 I)

將 144.5 克 Desmophen[®]C2200、188.3 克 PolyTHF[®]2000、71.3 克 PolyTHF[®]1000 及 13.5 克聚醚 LB25 加熱至 70℃。然後，在 70℃ 下以 5 分鐘的時間加入 45.2 克六亞甲基二異氰酸酯及 59.8 克異佛酮二異氰酸酯之混合物並在迴流下進行攪拌直到已達到理論 NCO 值。在 50℃ 下以 1040 克丙酮溶解已製得之預聚物，然後以 10 分鐘的時間計量加入 1.8 克胂水合物、9.18 克二胺基磺酸鹽及 41.9 克水之溶液。後攪拌時間係 10 分鐘。加入 21.3 克異佛酮二胺與 106.8 克水之溶液後，藉由 254 克水的加入以 10 分鐘的時間進行分散。在真空中蒸餾除去溶劑。

所獲得白色分散液具有下列性質：

固體含量：	60%
粒徑(LCS)：	285 毫微米

實例 2：PUR 分散液(組分 I)

將 2159.6 克以己二酸、新戊二醇及己二醇為基質之雙官能基聚酯多元醇(平均分子量 1700 克/莫耳, OH 值=66)及 72.9 克以環氧乙烷/環氧丙烷(70/30)為基質之單官能基聚醚(平均分子量 2250 克/莫耳, OH 值=25 毫克 KOH/克)加熱至 65°C。然後, 在 65°C 下以 5 分鐘的時間加入 241.8 克六亞甲基二異氰酸酯及 320.1 克異佛酮二異氰酸酯之混合物並在 100°C 下進行攪拌直到達到 4.79%之理論 NCO 值。在 50°C 下以 4990 克丙酮溶解已製得之預聚物, 然後以 2 分鐘的時間計量加入 187.1 克異佛酮二胺與 322.7 克丙酮的溶液。後攪拌時間係 5 分鐘。然後以 5 分鐘的時間計量加入 63.6 克二胺基磺酸鹽、6.5 克胍水合物及 331.7 克水的溶液。藉由 1640.4 克水的添加進行分散。在真空中蒸餾除去溶劑。

所獲得白色分散液具有下列性質：

固體含量：	58.9%
粒徑(LCS)：	248 毫微米

由實例 1 至 9 之 PUR 分散液製造發泡體漿糊及微孔性塗層

一般藉由轉移法塗布所製得發泡體漿糊以作為單一組分 Impraperm 或 Impranil 品牌之黏貼塗層或頂面塗層之中間塗層。

例如，下列裝置係適合由實例 1 至 9 之 PUR 分散液製造發泡體漿糊：

如 Hansa 混合器

Mondo 混合器

Oakes 混合器

Stork 泡沫產生器

該發泡體的塗布係藉由輥刀進行。在塗布濕發泡體期間，刀間隙應從 0.3 毫米至 0.5 毫米。泡沫密度應從 300 至 600 克/公升。

當調整黏合機時，兩輥間之間距一般相當於基板、濕發泡體層及紙張厚度之總厚度。

適合用於發泡體塗布之基板係棉之編織物及針織物以及纖維素纖維之不織物和其混合物。可使用經粗糙化及未經粗糙化形式之基板。塗布較佳係在未經粗糙化面上進行。從 140 至 200 克/平方米之基板係適合用於製造衣物且高達 240 克/平方米之基板係適合用於鞋面。

下列有色漿糊可用於將由實例 1 至 9 之 PUR 分散液製得的塗布漿糊著色：

如 Levanox[®] 品牌約 10%

Levanyl[®] 品牌約 6%

Isoversal[®] WL 約 10%

Euderm [®]	品牌約 12 至 15%
Eukanol [®]	品牌約 10%

較佳係不透明的顏色如 Euderm[®] 品牌。

當製造漿糊時，將實例之 PUR 分散液與約 1% 之 25% 氨溶液放入足夠大的容器中。

因此 pH 值達到 7.5 至 8.5 以可進行最終泡沫安定化增稠作用。

然後，隨上述裝置中之一者攪拌加入從 2.0 至 2.5% 之泡沫安定劑 Stokal[®] SR 及高達 1.0 至 1.5% 之硬脂酸鉍 Stokal[®] STA。

必要時，在第一次均勻化後，然後視情況進行染色。

當顏料已散布，加入近從 1.0 至 1.5% 之三聚氰胺樹脂交聯劑 Acrafix[®] ML。

然後，可在近 1500 至 2000rpm 之速度下設定所需公升重量。

隨進一步攪拌，最後藉由陽離子凝聚劑 II) 的添加使所得發泡體凝聚；泡沫體積及黏度藉由凝聚作用保持不變。或者，

亦可在發泡步驟前進行陽離子凝聚劑 II)之添加。

視情況加入增稠劑以調整黏度(例如)至 6000 至 8000mPas。
增稠劑之用量一般係從 0.1 至 5%。

發泡劑之乾燥或交聯係在一 3 區乾燥槽(1 區：80℃，2 區：100℃，3 區：160℃)中進行。

在所有情況下皆獲得具有良好機械性質及細緻微孔性孔洞結構之純白或紅色發泡體。

表 1

	用量[克]						
發泡 體編 號	聚胺基甲 酸酯分散 液(實例)	Stokal ® STA	Stoka l® SR	Acrafi x® ML	凝 聚 劑 (編 號)	Mirox® AM	Euderm® 紅
1	1000.0(1)	15	20	20	30(1)	5	0
2	1000.0(1)	15	20	20	30(1)	8	50
3	1000.0(1)	15	20	20	30(2)	5	0
4	1000.0(1)	15	20	20	30(2)	8	50
5	1000.0(1)	15	20	20	30(1)	8	0
6	1000.0(1)	15	20	20	30(2)	8	0
7(對 照)	1000.0(1)	15	20	20	30 (Praestol®)	0	0

					185K)		
8(對 照)	1000.0(1)	15	20	20	30(Praestol ® 185K)	8	0
9(對 照)	1000.0(1)	15	20	20	-	0	50

發泡體 1 至 6 皆具有細緻微孔性結構及高含量對應氣室。
發泡體呈現分布極均勻之孔洞。

若省略凝聚劑(發泡體 9 調配物)，獲得一閉室非微孔性發泡體。

若使用 Praestol® 185K 作為凝聚劑(發泡體 7 及 8)，黏度在混合後開始增加，其使進一步加工更困難並縮短加工時間。

特別係在添加增稠劑如 Mirox® AL(實例 8)之後，可加工性下降至一不再產生泡沫之程度。此外，使用 Praestol® 185K 時(發泡體 7)，發泡體之所得微結構較粗。

在使用 Praestol® 185K 作為凝聚劑(發泡體 7)時，由於過早開始凝聚，使顯著發泡。因此必須在塗布前再度進行過濾；此一步驟在使用陽離子凝聚劑(II)(發泡體 1-6)時係不需要的。

雖然本發明已詳細描述於前文中以達說明目的，但應了解此細節僅用於該目的且除本發明可受申請專利範圍限制外，熟諳此技者可在無悖離本發明精神及範疇的情況下進行改變。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明係關於以聚胺基甲酸酯-聚脲為基質的新穎微孔性塗層及製造微孔性塗層的方法，其中使一包含水性、經陰離子親水化之聚胺基甲酸酯分散液(I)及含有經陽離子親水化之聚胺基甲酸酯-聚脲分散液之陽離子凝聚劑(II)的組成物發泡並乾燥之。

六、英文發明摘要：

The invention relates to novel microporous coatings based on polyurethane polyurea, and to a process for the production of microporous coatings, in which a composition comprising an aqueous, anionically hydrophilised polyurethane dispersion (I) and a cationic coagulant (II) containing a cationically hydrophilised polyurethane polyurea dispersion is foamed and dried.

十、申請專利範圍：

1. 一種製造微孔性塗層的方法，其中使一包含水性、經陰離子親水化之聚胺基甲酸酯分散液(I)及含有經陽離子親水化之聚胺基甲酸酯-聚脲分散液之陽離子凝聚劑(II)的組成物發泡並乾燥之。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該方法係利用如下所獲得之水性、經陰離子親水化之聚胺基甲酸酯分散液(I)進行：
 - A) 由下列各者製得異氰酸酯官能基預聚物：
 - A1) 有機聚異氰酸酯
 - A2) 數目平均分子量為 400 至 8000 克/莫耳且 OH 官能度為 1.5 至 6 之聚合多元醇，及
 - A3) 視情況選用分子量為 62 至 400 克/莫耳之羥基官能基化合物，和
 - A4) 視情況選用異氰酸酯反應性、陰離子或潛在陰離子和視情況選用非離子親水化劑；
 - B) 然後該等預聚物之游離 NCO 基完全或部分：
 - B1) 與分子量為 32 至 400 克/莫耳之胺基官能基化合物反應，及/或
 - B2) 與胺基官能基、陰離子或潛在陰離子親水化劑反應以提供該等預聚物之至少部分鏈伸長作用；

- C) 該等預聚物係在步驟 B)之前、期間或之後分散於水中，且
- D) 可能存在之潛在離子基係藉與一中和劑部分或完全反應而轉化成離子形式。
3. 根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中在該水性、經陰離子親水化之聚胺基甲酸酯分散液(I)的製備中，在 A1) 中係使用 1,6-六亞甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、雙(4,4'-異氰酸根環己基)甲烷異構物以及其混合物，而且在 A2)中係使用聚碳酸酯多元醇與聚丁二醇多元醇之混合物，在組分 A2)中該聚碳酸酯與聚丁二醇聚醚多元醇之總和含量係至少 70 重量%。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中除了該聚胺基甲酸酯分散液(I)及陽離子凝聚劑(II)之外另有輔助物質及添加劑(III)存在。
5. 根據申請專利範圍第 4 項之方法，其中水溶性脂肪酸醯胺、硫琥珀醯胺、煙磺酸鹽、硫酸鹽或脂肪酸鹽以泡沫形成劑及泡沫安定劑形式存在作為輔助物質及添加劑(III)。
6. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中使用硫琥珀醯胺與硬脂酸銨之混合物作為泡沫形成劑及泡沫安定劑，這

些混合物包含從 70 至 50 重量%之硫琥珀醯胺。

7. 一種藉由根據申請專利範圍第 1 項之方法獲得之微孔性塗層。
8. 根據申請專利範圍第 7 項之微孔性塗層，其中該等塗層具有微孔、開孔結構及在乾燥狀態下 0.3 至 0.7 克/立方公分之密度。
9. 一種組成物，其包含一水性、經陰離子親水化之聚胺基甲酸酯分散液(I)及含有經陽離子親水化之聚胺基甲酸酯-聚脲分散液之陽離子凝聚劑(II)。
10. 一種塗有根據申請專利範圍第 8 項之微孔性塗層之基材。
11. 一種塗有根據申請專利範圍第 9 項之微孔性塗層之基材。
12. 根據申請專利範圍第 8 項之基材，其係選自由外衣、人造皮革物品、鞋子、傢俱護膜、汽車內裝、運動裝備組成之群。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：~~無~~

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

~~無~~