



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103797184 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 22

(21) 申请号 201280045283. 0

(22) 申请日 2012. 09. 10

(66) 本国优先权数据

PCT/CN2011/079951 2011. 09. 21 CN

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 03. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/067635 2012. 09. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/041397 EN 2013. 03. 28

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 F·X·雷德尔 A·埃姆格 封悦霞

C-G·陈 X-K·杨 O·里斯

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 侯婧 钟守期

(51) Int. Cl.

D06N 3/00(2006. 01)

D06N 3/14(2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2005/056913 A1, 2005. 06. 23,

CN 101824755 A, 2010. 09. 08,

EP 1927466 A1, 2008. 06. 04,

TW 201037125 A1, 2010. 10. 16,

CN 101137506 A, 2008. 03. 05,

审查员 王丽娜

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

具有改进的耐折牢度性能的人造皮革

(57) 摘要

本发明涉及人造皮革的制造方法,所述人造皮革包括:顶部涂层、聚氨酯层和任选的基材层,所述方法包括 i) 提供剥离层, ii) 将一层或多于一层的顶部涂层施用至所述剥离层直至顶部涂层的总厚度在 $1\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的范围内, iii) 将包括异氰酸酯组分(A)和多元醇组分(B)的第一聚氨酯体系组分施用至所述顶部涂层以形成第一聚氨酯层,其中所述第一聚氨酯体系组分的异氰酸酯指数在 101 至 140 的范围内, iv) 任选地将其他聚氨酯体系组分施用至所述第一聚氨酯层以形成其他聚氨酯层, v) 任选地将基材层施用至所述聚氨酯体系组分, vi) 固化所述聚氨酯体系组分以形成聚氨酯层,和 vii) 从所述顶部涂层分离所述剥离层,其中所述第一聚氨酯层和任选的其他聚氨酯层的总厚度在 0.01mm 至 20mm 的范围内,且所述聚氨酯体系组分不含溶剂。本发明还涉及可由所述方法得到的人造皮革,并且涉及所述人造皮革作为鞋具的外层材料的用途。

1. 一种人造皮革的制造方法,所述人造皮革包括顶部涂层、聚氨酯层和任选的基材层,所述方法包括

i)提供剥离层,

ii)将一层或多于一层的顶部涂层施用至所述剥离层直至顶部涂层的总厚度在 $1\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的范围内,

iii)将包括异氰酸酯组分(A)和多元醇组分(B)的第一聚氨酯体系组分施用至所述顶部涂层以形成第一聚氨酯层,其中所述第一聚氨酯体系组分的异氰酸酯指数在101至140的范围内,

iv)任选地将其他聚氨酯体系组分施用至所述第一聚氨酯层以形成其他聚氨酯层,

v)任选地将基材层施用至所述聚氨酯体系组分,

vi)固化所述聚氨酯体系组分以形成聚氨酯层,和

vii)从所述顶部涂层分离所述剥离层,

其中所述第一聚氨酯层和任选地其他聚氨酯层的总厚度在 0.01mm 至 20mm 的范围内,且所述聚氨酯体系组分不含溶剂。

2. 权利要求1的方法,所述方法为连续法。

3. 权利要求1或2的方法,其中所述顶部涂层为基于水性聚氨酯分散体的顶部涂层。

4. 权利要求1或2的方法,其中所述聚氨酯层具有在 0.1毫米 至 10毫米 范围内的总厚度。

5. 权利要求1或2的方法,其中一层或多于一层的聚氨酯体系组分包括发泡剂(c)。

6. 权利要求1或2的方法,其中一层或多于一层的聚氨酯体系组分包括填料(d)。

7. 权利要求1或2的方法,其中所述聚氨酯体系组分包含可通过4,4'-MDI与聚四氢呋喃的反应获得的多异氰酸酯预聚物作为异氰酸酯组分(A)。

8. 权利要求1或2的方法,其中所述多元醇组分(B)包括聚四氢呋喃。

9. 权利要求8的方法,其中所述多元醇组分(B)包括聚四氢呋喃和1,4-丁二醇。

10. 权利要求8的方法,其中所述聚氨酯体系组分(A)和/或(B)包括基于组分(A)和(B)的总重量计的40重量%至70重量%的聚四氢呋喃。

11. 权利要求1或2的方法,其中所述聚氨酯体系组分(A)和/或(B)包括增塑剂。

12. 权利要求1或2的方法,其中所述聚氨酯体系组分通过刮涂施用。

13. 权利要求12的方法,其中使用热活化催化剂(e)。

14. 权利要求1或2的方法,其中所述聚氨酯体系组分通过喷涂施用。

15. 一种可通过权利要求1至14中任一项的方法获得的人造皮革。

16. 权利要求15的人造皮革作为鞋具的外层材料的用途。

具有改进的耐折牢度性能的人造皮革

[0001] 本发明涉及人造皮革的制造方法,所述人造皮革包括:顶部涂层、聚氨酯层和任选的基材层,所述方法包括i)提供剥离层,ii)将一层或多于一层的顶部涂层施用至所述剥离层直至顶部涂层的总厚度在 $1\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的范围内,iii)将包括异氰酸酯组分(A)和多元醇组分(B)的第一聚氨酯体系组分施用至所述顶部涂层以形成第一聚氨酯层,其中所述第一聚氨酯体系组分的异氰酸酯指数在101至140的范围内,iv)任选地将其他聚氨酯体系组分施用至所述第一聚氨酯层以形成其他聚氨酯层,v)任选地将基材层施用至所述聚氨酯体系组分,vi)固化所述聚氨酯体系组分以形成聚氨酯层,和vii)从所述顶部涂层分离所述剥离层,其中所述第一聚氨酯层和任选的其他聚氨酯层的总厚度在0.01mm至20mm的范围内,且所述聚氨酯体系组分不含溶剂。本发明进一步涉及可由所述方法得到的人造皮革,以及涉及人造皮革作为鞋具、纺织品和/或家具的外层材料(upper materials)的用途。

[0002] 聚氨酯树脂用于制造人造皮革的用途是已知的,例如EP 1143063描述了合适的树脂。此外,现有技术通常采用两种方法制造人造皮革,即“干法”和“湿法”。干法中通常使用聚氨酯树脂,而湿法中使用聚氨酯悬浮液。该两种方法的共同之处在于其在技术上不方便,特别是由于必须使用大量溶剂分别溶解聚氨酯树脂和聚氨酯悬浮液。湿法涉及将聚氨酯溶液施用至剥离纸上,使其通过凝固浴并且随后固化,而在干法中,所施用的聚氨酯溶液通过蒸发溶剂而固化。

[0003] 这些方法的缺点特别是消耗大量溶剂,这会危害环境。

[0004] EP 1 861 251描述了制造人造皮革的无溶剂方法,所述方法通过将异氰酸酯组分和多元醇组分施用至剥离层上和固化所述聚氨酯体系组分以形成聚氨酯。EP 1861251的人造皮革具有优异的机械性能且易于制造。然而,EP 1861251中所描述的人造皮革在其表面构造例如光泽度、颜色和抵抗性方面需要改进。

[0005] 人造皮革的表面构造通常通过使用顶部涂层来改善。更具体而言,在使用人造皮革用作鞋具的外层材料时,人造皮革的机械性能及视觉性质应符合极高要求,然而,所述极高的要求超过仅通过使用顶部涂层所达到的要求。

[0006] 因此,本发明所要解决的问题在于,提供一种人造皮革,其可以环境友好的方式获得且具有极好的机械性能(例如耐折牢度(flexing endurance)性能),同时确保顶部涂层与聚氨酯的极好的粘合性。

[0007] 这一问题通过包括顶部涂层、聚氨酯层和任选的基材层的人造皮革得以解决,且所述人造皮革可由包括如下步骤的方法获得:i)提供剥离层,ii)将一层或多于一层的顶部涂层施用至所述剥离层直至顶部涂层的总厚度在 $1\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的范围内,iii)将包括异氰酸酯组分(A)和多元醇组分(B)的第一聚氨酯体系组分施用至所述顶部涂层以形成第一聚氨酯层,其中所述另外的聚氨酯体系组分的异氰酸酯指数在101至140的范围内,iv)任选地将其他聚氨酯体系组分施用至所述第一聚氨酯层以形成其他聚氨酯层,v)任选地将基材层施用至所述聚氨酯体系组分,vi)固化所述聚氨酯体系组分以形成聚氨酯层,和vii)从所述顶部涂层分离所述剥离层,其中所述第一聚氨酯层和任选的其他聚氨酯层的总厚度在0.01mm至20mm的范围内,优选在0.05mm至10mm的范围内,且更优选在0.1mm至5mm的范围内,并且所

述聚氨酯体系组分不含溶剂。

[0008] 本发明进一步提供包括顶部涂层、聚氨酯层和任选的基材层的人造皮革的制造方法,所述方法包括:i)提供剥离层,ii)将一层或多于一层的顶部涂层施用至所述剥离层直至顶部涂层的总厚度在1 μ m至500 μ m的范围内,iii)将包括异氰酸酯组分(A)和多元醇组分(B)的第一聚氨酯体系组分施用至所述顶部涂层以形成第一聚氨酯层,其中所述第一聚氨酯体系组分的异氰酸酯指数在101至140的范围内,iv)任选地将其他聚氨酯体系组分施用至所述第一聚氨酯层以形成其他聚氨酯层,v)任选地将基材层施用至所述聚氨酯体系组分,vi)固化所述聚氨酯体系组分以形成聚氨酯层,和vii)从所述顶部涂层分离所述剥离层,其中所述第一聚氨酯层和任选的其他聚氨酯层的总厚度在0.01mm至20mm的范围内,且所述聚氨酯体系组分不含溶剂。

[0009] 本发明的方法包括步骤i)中的剥离层。原则上,可使用任意层作为剥离层,只要所述任意层能够使聚氨酯体系组分施用其上并反应形成聚氨酯且能够使所得聚氨酯再次与剥离层分离。

[0010] 剥离层厚度通常在0.001毫米(mm)至10mm的范围内,优选在0.01mm至5mm的范围内,且更具体地在0.1mm至2mm的范围内。

[0011] 合适的剥离层在相关领域中通常已知为“剥离纸”。合适的剥离层的实例例如金属层(如箔)、塑料层或纸层。

[0012] 在一个优选的实施方案中,所用剥离层为任选地涂覆有塑料的纸层。优选,本文所述的纸层涂覆有聚烯烃,优选聚丙烯。或者,纸层优选涂覆有硅树脂。

[0013] 在一个替代性优选的实施方案中,所用剥离层为任选地涂覆有塑料的PET(=聚对苯二甲酸乙二醇酯)层。优选地,本文中的PET层涂覆有聚烯烃,优选涂覆有聚丙烯。或者,PET层涂覆有硅树脂。

[0014] 合适的剥离层的实例市售可得。相关领域中知名制造商的实例包括Warren (Sappi,美国)、Binda(意大利)、Arjo Wiggins(英国/美国)和Lintec(日本)。

[0015] 所用剥离层可具有平滑或不均匀的表面。剥离层的类型取决于得自本发明方法的聚合物层所需的表面。如需要所得聚氨酯层具有平滑表面,则剥离层同样具有平滑表面。如需要所得聚氨酯层具有不均匀或图案化的表面,剥离层同样具有不均匀或图案化的表面。

[0016] 优选地,将剥离层图案化,从而产品具有皮革纹理。

[0017] 步骤ii)包括将顶部涂层施用至剥离层。所用顶部涂层可为通常在皮革或皮革仿制品制造中使用的类型。这些包括聚氨酯基顶部涂层,例如溶剂型聚氨酯涂层或水性聚氨酯分散体涂层,优选含水聚氨酯分散体涂层。例如,合适的涂层可基于线性MDI-聚醚基聚氨酯且呈溶于DMF中的溶液的状态。同样可想到的有基于脂族异氰酸酯和聚酯或聚醚的涂层。这些涂层可通过加入固化剂来固化,例如通过加入碳二亚胺基固化剂来固化。所加入的固化剂的量控制所获得的顶部涂层的硬度。顶部涂层的硬度优选与聚氨酯层的硬度相一致。聚氨酯涂层优选包括添加剂,例如染料或颜料。所述聚氨酯涂层描述于例如EP 1905789和WO 2009112168中,所述文件以引用方式纳入本文中。水性聚氨酯涂层的实例为购自BASF SE的 **Astacin®** PR和 **Astacin®** PW或购自Bayer Material Science的 **Impranil®**。可施用一层涂层或可在彼此的顶部施用两层或多层涂层部,在该情况下,用于制备各层涂层的起始材料可以相同或不同。这些涂层优选通过喷涂剥离层施用或通过刮刀涂覆施用。

[0018] 施用至剥离层的涂层的总厚度在 $1\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的范围内,优选在 $5\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 的范围内,且更优选在 $10\mu\text{m}$ 至 $90\mu\text{m}$ 的范围内。

[0019] 在施用聚氨酯体系组分之前,优选对涂层进行干燥,例如通过闪蒸或加热对其进行干燥。在施用两层或多层顶部涂层的情况下,特别优选在施用顶部涂层的下一层之前干燥所施用的层。

[0020] 制备第一聚氨酯层的第一聚氨酯体系组分的施用与任选的其他聚氨酯体系组分的施用优选均匀地进行,即施用聚氨酯体系组分以使聚氨酯体系组分覆盖剥离层的整个表面。

[0021] 聚氨酯体系组分通常可使用任何方法施用,由此可施用可固化为具有合适厚度的聚氨酯层的聚氨酯体系组分。聚氨酯体系组分优选通过浇铸或喷涂施用。

[0022] 浇铸通常是指通过混合头来施用液体材料(聚氨酯体系组分)。优选使用在高压或低压下操作的常规用混合头;例如,使用购自Krauss Maffei或Hennecke的Puomat作为计量单元。所述材料优选以材料层流形式施用。

[0023] 所施用的材料优选通过使用刮刀(scraper)(例如抹刀(spatula))刮涂而铺展为均匀的层厚度。所述材料还通过宽狭缝模具施用。

[0024] 喷涂是指经由喷头施用液体材料。喷头优选将材料雾化成液滴,且更具体地雾化成细小液滴。在所述法中,优选形成喷雾的扇形喷流。本文中,待喷施的聚氨酯体系组分优选呈颗粒形式,所述颗粒优选呈液滴形式,所述颗粒的粒径在 $1\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的范围内,且更优选地在 $10\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 的范围内。

[0025] 在本发明的方法中,聚氨酯体系组分通常以如下量施用以使所得聚氨酯层的厚度在 0.01mm 至 20mm 的范围内,优选在 0.05mm 至 10mm 的范围内,且更优选地在 0.1mm 至 5mm 的范围内。第一聚氨酯层以及其他任选的聚氨酯层的总厚度小于 20mm ,优选在 0.05mm 至 10mm 的范围内,且更优选地在 0.1mm 至 5mm 的范围内。所述厚度不包括顶部涂层的厚度,即使顶部涂层为基于聚氨酯的顶部涂层。

[0026] 术语聚氨酯体系组分通常包括异氰酸酯组分(A)和多元醇组分(B)。

[0027] 异氰酸酯组分(A)包括多异氰酸酯(a)。所用多异氰酸酯包括常规脂族、环脂族二-异氰酸酯和/或多异氰酸酯,且更具体地包括芳族二异氰酸酯-和/或多异氰酸酯。优选使用甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和二苯基甲烷二异氰酸酯与多亚苯基多亚甲基多异氰酸酯(聚合MDI)的混合物,且尤其是二苯基甲烷二异氰酸酯(单体MDI)。

[0028] 异氰酸酯或下文所描述的异氰酸酯预聚物也可以呈改性状态,例如通过引入脲二酮基、胺基甲酸酯基、异氰脲酸酯基、碳二亚胺基或脲基甲酸酯基进行改性。还可以使用各种异氰酸酯的共混物。优选使用碳二亚胺改性的异氰酸酯。其优选以1重量%至20重量%的量使用,且更优选以2重量%至10重量%的量使用,基于异氰酸酯组分(A)的总重量计。

[0029] 多异氰酸酯(a)还可以多异氰酸酯预聚物的形式使用。这些预聚物在现有技术中为已知的。其以常规方法通过使上述多异氰酸酯(a)与下文所描述的具有异氰酸酯-活性氢原子的化合物(b)反应以生成预聚物而制备。所述反应可例如在约 80°C 的温度下进行。通常选择多元醇/多异氰酸酯的比率,使得预聚物的NCO含量在6重量%至25重量%的范围内,优选在8重量%至24重量%的范围内,且更优选在10重量%至20重量%的范围内。

[0030] 包含二苯基甲烷二异氰酸酯和聚四氢呋喃(PTHF)(特别是数均分子量在1000至

2500的范围内的PTHF)的混合物特别优选地用作异氰酸酯组分(A)。该混合物的NCO含量优选在8%至22%的范围内且更优选在10%至20%的范围内。

[0031] 原则上,多异氰酸酯组分(B)可包括具有异氰酸酯-活性氢原子的化合物(b)。这些化合物为例如在分子中带有两个或多个活性基团的化合物,所述活性基团选自:OH基团、SH基团、NH基团、NH₂基团和碳酸基团,例如β-二酮基。根据具有异氰酸酯-活性氢原子的化合物(b)的选择,本文中的术语聚氨酯应通常包括例如含有聚脲的多异氰酸酯加聚产物。

[0032] 多元醇组分(B)优选包括聚醚醇和/或聚酯醇。这些为通常已知的且描述于例如“Kunststoffhandbuch Polyurethane”Günter Oertel, Carl-Hanser-Verlag, 第2版1983, 第3.1.1章中。相关领域中同样常用的替代性名称一方面为聚醚多元醇或聚醚醇,且另一方面为聚酯多元醇或聚酯醇。

[0033] 如使用聚酯醇,则这些聚酯醇通常通过具有2至12个碳原子、优选2至6个碳原子的多官能醇与具有2至12个碳原子的多官能羧酸缩合来获得,所述多官能羧酸的实例为丁二酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、马来酸、富马酸且优选邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸和同分异构的萘二甲酸。

[0034] 如使用聚醚醇,则这些聚醚醇通常通过已知的方法由一种或多种选自环氧丙烷(PO)和环氧乙烷(EO)、环氧丁烷及四氢呋喃的环氧烷得到,例如使用碱金属氢氧化物作为催化剂且伴随加入含有多个活性氢原子的起始物分子通过阴离子聚合得到。

[0035] 有用的聚醚醇(b)还包括所谓的低不饱和聚醚醇。用于本发明目的的低不饱和多元醇更具体地为包含小于0.02meq/g且优选小于0.01meq/g的不饱和化合物的聚醚醇。这类聚醚醇通过环氧乙烷和/或环氧丙烷及其混合物在所谓的双金属氰化物催化剂的存在下加成至至少二官能的醇得到。

[0036] 环氧烷可单独使用、连续交替使用或以混合物形式使用。EO-PO混合物的使用会得到具有随机分布的PO/EO单元的聚醚多元醇。可通过使用PO-EO混合物开始,且然后在聚合终止之前,继续使用单独的PO或EO,则产物分别为具有PO封端或EO封端的聚醚多元醇。

[0037] 所用起始物分子通常为NH-或OH-官能化合物,例如水、胺或醇。优选使用二元醇至六元醇,例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇和/或山梨醇。

[0038] 还优选的使用通过四氢呋喃的开环聚合所获得的聚醚醇。这些聚四氢呋喃优选具有约2的官能度。其优选进一步具有在500g/mol至4000g/mol的范围内、优选在700g/mol至3000g/mol的范围内且更优选在900g/mol至2500g/mol的范围内的数均分子量。在相关领域中,聚四氢呋喃(=PTHF)以如下名称已知:四亚甲基二醇(=PTMG)、聚四亚甲基二醇醚(=PTMEG)或聚四亚甲基氧化物(=PTMO)。

[0039] 除上述聚醚多元醇外,多元醇组分(B)还可包括常规的扩链剂,所述扩链剂在本发明中应理解为具有2个或多个异氰酸酯-活性氢原子且分子量在42g/mol至小于400g/mol的范围内的化合物。

[0040] 在一个优选的实施方案中,多元醇组分(B)包括一种或多种选自以下的组分:

[0041] (b-1)多元醇,优选聚醚多元醇,所述多元醇的数均分子量在500g/mol至小于3000g/mol的范围内

[0042] (b-2)多元醇,优选聚醚多元醇,所述多元醇的数均分子量在3000g/mol至8000g/

mol的范围内

[0043] (b-3)扩链剂,所述扩链剂的分子量小于400g/mol。

[0044] 在一个优选的实施方案中,组分(b-1)包括聚醚醇或聚酯醇、更优选包括聚醚多元醇作为组分(b1),所述聚醚醇或聚酯醇、聚醚多元醇的数均分子量在500g/mol至小于3000g/mol的范围内,优选在800g/mol至2500g/mol的范围内,且更优选在1000g/mol至2200g/mol的范围内。

[0045] 组分(b-1)通常具有1.8至3、更优选1.9至2.1且尤其2.0的平均官能度。本文中,官能度是指由所用的起始剂分子的官能度计算的“理论OH官能度”。

[0046] 聚四氢呋喃更优选地用作为组分(b-1)。更具体而言,使用数均分子量在1000g/mol至2000g/mol的范围内的聚四氢呋喃。

[0047] 组分(b-1)通常以30重量%至100重量%且优选以50重量%至90重量%的量存在于组分(B)中,基于具有异氰酸酯-活性氢原子的化合物(b)的总重量计。

[0048] 在一个优选的实施例,组分(b2)使用聚醚醇或聚酯醇,且更优选地使用聚醚多元醇作为具有异氰酸酯-活性氢原子的化合物(b),所述聚醚醇或聚酯醇、聚醚多元醇的数均分子量在3000g/mol至8000g/mol的范围内、优选在3500g/mol至7000g/mol的范围内且更优选在4000g/mol至6000g/mol的范围内。

[0049] 组分(b-2)通常具有1.9至6、更优选2.3至4且尤其是3.0的平均官能度。本文中,官能度是指由所用的起始剂分子的官能度计算的“理论OH官能度”。

[0050] 组分(b-2)更优选地为可通过丙三醇或三羟甲基丙烷的丙氧基化和/或乙氧基化获得的聚醚多元醇,尤其是具有EO端嵌段的聚醚多元醇。所述聚醚多元醇优选具有在4500g/mol至6000g/mol的范围内的数均分子量。

[0051] 组分(b-2)通常以5重量%至80重量%且优选以10重量%至30重量%的量存在于组分(B)中,基于具有异氰酸酯-活性氢原子的化合物(b)的总重量计。

[0052] 多元醇组分(B)还可包括扩链剂作为组分(b-3)。合适的扩链剂为具有两个或多个异氰酸酯-活性氢原子且分子量低于400g/mol的化合物,且所述合适的扩链剂为现有技术中已知的。优选地使用分子量低于400g/mol且尤其是在60g/mol至150g/mol的范围内的2-官能醇。实例为乙二醇、丙二醇、二乙二醇、1,4-丁二醇、二丙二醇、三丙二醇。优选使用1,4-丁二醇。

[0053] 扩链剂通常以2重量%至25重量%、优选以3重量%至13重量%且更优选以3重量%至20重量%的量使用,基于具有异氰酸酯-活性氢原子的化合物(b)的总重量计。

[0054] 在一个优选的实施方案中,聚氨酯体系组分(A)和(B)的反应为在不存在发泡剂下进行。所得聚氨酯层随后为密实聚氨酯。在本发明的上下文中,密实聚氨酯是指在并不添加发泡剂下获得的聚氨酯。这一实施方案得到的聚氨酯层通常具有在0.6kg/升至1.2kg/升的范围内且优选在0.8kg/升至1.1kg/升的范围内的密度。

[0055] 根据实际情况,鉴于技术原因,所用多元醇组分(b)可包括少量残余的水。这在未使用脱水剂作为组分(e)时尤其如此。残余水含量优选低于0.5重量%且更优选低于0.2重量%,基于所用组分(B)的总重量计。

[0056] 在一替代性实施方案中,可将发泡剂(c)加入至组分(A)和(B)的反应中。添加发泡剂优选改善所得聚氨酯层的透气性。发泡剂(c)优选为多元醇组分(B)的组分。

[0057] 有用发泡剂包含通常已知的化学作用或物理作用化合物。物理发泡剂还包括引入和/或溶于起始组分中的惰性气体,实例为二氧化碳、氮气或稀有气体。水可优选的地用作化学作用发泡剂。物理发泡剂的实例为具有4至8个碳原子且优选具有小于60°C的沸点的惰性(环)脂族烃。其他实例为具有1至8个碳原子的二烷基醚、酯、酮、缩醛、氟代烷烃。提及的物理发泡剂可单独使用或以彼此之间任意结合使用。

[0058] 发泡剂的用量通常在0.05%至10%的范围内,且优选在0.1%至5%的范围内,基于组分(b)至(f)的总重量计。得自这一实施方案的聚氨酯层通常具有0.5kg/升至1.1kg/升且优选具有0.7kg/升至0.9kg/升的密度。

[0059] 优选使用如下环境友好的发泡剂:基于20年计,仅具有最小臭氧耗减潜能(ODP)和全球变暖潜能(GWP),且不超过典型烃的相应值。优选的发泡剂的ODP=0且GWP<15。

[0060] 在一个优选的实施方案中,多元醇组分(B)包括填料(d)。聚氨酯化学领域中已知的常规填料通常是合适的。合适的填料的实例为玻璃纤维、矿物纤维、天然纤维(例如亚麻、黄麻或剑麻)、玻璃片、硅酸盐(例如云母(mica)或云母(glimmer))、盐(例如碳酸钙、白垩或石膏)。

[0061] 优选使用在所得聚氨酯层进行取向时产生裂纹的填料。所述裂纹通常会增强透气性。特别优选使用碳酸钙作为填料。

[0062] 填料(d)通常以0.5重量%至60重量%且优选以3重量%至10重量%的量使用,基于组分(b)至(f)的总重量计。

[0063] 在一个优选的实施方案中,多元醇组分(B)包括脱水剂(e)。聚氨酯化学领域中已知的常规脱水剂通常是合适的。合适的脱水剂的实例为沸石,尤其呈沸石膏的形式(实例为**Baylith®**L膏3A)的沸石。

[0064] 脱水剂(e)通常以1重量%至10重量%且优选以3重量%至8重量%的量使用,基于组分(B)的总重量计。

[0065] 在一个特别优选的实施方案中,组分(A)和(B)包含40重量%至70重量%的聚四氢呋喃,基于组分(A)和(B)的总重量计。本文中,聚四氢呋喃优选具有上述分子量。

[0066] 在一个优选的实施方案中,组分(A)及(B)的反应为在催化剂(f)的存在下进行。更优选催化剂(f)为组分(B)的组成部分。常规催化剂和已知聚氨酯生成催化剂任选地用于制造本发明的聚氨酯泡沫的催化剂,实例为有机锡化合物,例如二乙酸锡、二辛酸锡、二月桂酸二丁基锡;和/或强碱性胺,例如二氮杂双环辛烷、三乙胺或优选的三乙二胺或双(N,N-二甲基胺基乙基)醚。

[0067] 组分(f)通常以0.01重量%至5重量%且优选以0.05重量%至4重量%的量使用,基于组分(b)至(f)的总重量计。

[0068] 在具体通过浇铸施用聚氨酯体系组分时,使用热活化催化剂是有利的。

[0069] 热活化催化剂确保对于施用聚氨酯体系组分的较长的施用时间(open time)且确保在升温下快速固化。热活化催化剂为已知的且包括例如酸封端的胺催化剂,如羧酸封端的胺催化剂,且尤其是甲酸封端的胺催化剂,例如叔胺催化剂、N-乙酰化胺催化剂。这些催化剂可例如通过酸与碱在溶剂存在或不存在下反应而获得。所述催化剂为已知的且描述于例如US4582861、US4232152、US4366084、US4450246、US4617286、DE19512480、EP0989146、US6525107、US5770635中。在酸封端催化剂的情况下,所用酸组分优选为羧酸,特别是油酸、

甲酸、乙酸、乙基己酸、酚、蓖麻油酸、亚油酸和/或对甲苯磺酸。对于待封端的胺催化剂,优选使用三乙二胺、二甲基胺基-N-甲基哌嗪、N,N-二苯基-N-甲胺、双(N,N-二甲基胺基乙基)醚、N,N-二甲基胺基乙氧基乙醇和/或DBU。这些封端的催化剂通常存在于溶剂/分散剂中。二醇优选适合作为溶剂/分散剂,所述二醇例如丙二醇、二丙二醇、乙二醇和/或二乙二醇。

[0070] 除了提及的热活化催化剂外,在浇铸中也可使用有机金属催化剂,例如乙酰丙酮镍、二异辛基巯基乙酸二辛基锡或二异辛基巯基乙酸二丁基锡。在浇铸中,催化剂(f)特别优选包括封端的二氮杂双环十一烯(DBU)。

[0071] 催化剂优选这样选择以使在23°C和50%的相对湿度下,通过浇铸施用聚氨酯体系组分达到至少1分钟、更优选至少10分钟且更具体地为15分钟的施用时间。

[0072] 组分(A)和(B)的反应任选地在制备聚氨酯中已知的其他助剂和/或添加剂的存在下进行,所述其他助剂和/或添加剂的实例为孔调节剂、脱模剂、颜料、表面活性化合物和/或针对氧化、热、水解或微生物降解或老化的稳定剂。优选这些同样为组分(B)的组成部分。

[0073] 本文中,聚氨酯层可通过如下方式制备:施用聚氨酯体系组分的第一层以及任选地施用其他层的聚氨酯体系组分。优选仅将一层聚氨酯体系组分层施用至顶部涂层。

[0074] 在施用两层或多层聚氨酯体系组分层时,第二层和每一其他层优选施用至聚氨酯体系组分的下面一层。在施用其他层之前,所述聚氨酯体系组分的下面一层可已固化至该下面一层不再流动的程度;然而,或者,其也可仍为流动的。优选地,在施用下一聚氨酯层时,所述下面的聚氨酯层不再流动,但仅固化至如下程度:在木制抹刀与其接触时,其粘合至木制刮刀。聚氨酯体系组分的固化可例如通过加热或通过辐射(例如使用微波辐射或红外辐射)而加速。

[0075] 用于形成第一聚氨酯层和任一各自的其他聚氨酯层的聚氨酯体系组分可以相同或不同。例如,用于形成第一聚氨酯层的聚氨酯体系组分可不含发泡剂(c),而用于形成后续聚氨酯层之一的聚氨酯体系组分包括发泡剂(c)。在各情况下,聚氨酯层优选通过使用相同的异氰酸酯(a)和多元醇(b)制备。特别优选用于形成第一聚氨酯层的聚氨酯体系组分与用于形成第二聚氨酯层的聚氨酯体系组分的不同之处仅在于异氰酸酯指数。

[0076] 本发明方法通常使组分(A)和(B)以如下量发生反应:活性氢原子总和与NCO基团的当量比在1:0.8至1:2的范围内,且优选在1:0.9至1:1.5的范围内。本文中的1:1的比率对应于100的NCO指数。本发明的基本特征在于,在用于形成与顶部涂层直接接触的聚氨酯层的聚氨酯体系组分中,活性氢原子总和与NCO基团的当量比在1:1.01至1:1.4的范围内、优选在1:1.05至1:1.3的范围内且更优选在1:1.10至1:1.2的范围内,所述当量比对应于异氰酸酯指数在101至140的范围内、优选在105至130的范围内且更优选在110至120的范围内。

[0077] 在一个优选的实施方案中,聚氨酯体系组分基本上不含溶剂。换言之,不仅组分(a)和(b)基本上不含溶剂,而且组分(c)、(d)、(e)和(f)也基本上不含溶剂。“基本上不含溶剂”应理解为意指,除可能的基于制备的杂质以外,所述组分不含溶剂且并不向组分中添加溶剂。因此,溶剂的含量低于1重量%,优选低于0.1重量%,且更优选低于0.01重量%,基于组分(a)至(f)的总重量计。

[0078] 术语“溶剂”在相关领域中公知。用于本发明目的的溶剂应在最广泛意义上理解为涵盖能够以物理方式溶解其他固体物质的有机和无机液体。用作溶剂的材料的前提条件为溶解材料或被溶解的材料在溶解过程中均不发生化学变化。因此,被溶解的组分可通过物

理分离方法例如蒸馏、结晶、升华、蒸发和/或吸附。

[0079] 在本发明的上下文中,聚氨酯体系组分基本上不含有机溶剂。更具体地,聚氨酯体系组分基本上不含醚或二醇醚(例如二乙醚、二丁醚、苯甲醚、二噁烷、单体的四氢呋喃)、酮(例如丙酮、丁酮、环己酮)、酯(例如乙酸乙酯)、氮化合物(例如二甲基甲酰胺、吡啶、N-甲基吡咯啉酮、乙腈)、硫化物(例如二硫化碳、二甲基亚砷、环丁砷)、硝基化合物(例如硝基苯)、(氢化)卤代烃(例如二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯、1,2-二氯乙烷、氯氟烃)、烃,并且优选沸点高于60°C的烃(例如辛烷、甲基环己烷、十氢萘、苯、甲苯、二甲苯)。

[0080] 在本发明的上下文中,聚氨酯体系组分(A)和/或(B)可包括增塑剂。原则上可使用已知用于聚合物的常规增塑剂。合适的增塑剂的实例邻苯二甲酸的衍生物、环己烷二羧酸的衍生物、酚的烷基磺酸酯的衍生物以及柠檬酸的衍生物。

[0081] 本发明方法的任选步骤(v)包括将基材层施用至聚氨酯体系组分。只要聚氨酯体系组分未完全固化,即只要仍存在异氰酸酯基团与OH基团的反应,优选施用基材层。

[0082] 原则上,基材层可为能够与所得聚氨酯层形成附着键的任何层。

[0083] 基材层厚度通常在0.01毫米(mm)至20mm的范围内,优选在0.1mm至10mm的范围内,且更具体地在0.3mm至5mm的范围内。

[0084] 合适的剥离层的实例为金属层(例如箔)、塑料层、皮革层和/或纺织材料层。

[0085] 各种基材层均可用于本发明的方法,实例为:

[0086] 织物基材层:此情况下,基材层可由一种或多种、相同或不同的紧密互连层组成,例如由窄或宽的网形织物、针织物、编织物、网状物(网布)组成。

[0087] 棉絮基材层:由随机布置的纤维构成的片状结构(实例为毡和纤维网),其可优选地通过粘合剂粘合在一起。棉絮基材层通常为使用水不溶性浸渍剂固结的纤维质或纺织棉絮。

[0088] 纤维基材层:由松散的随机布置的纤维构成的制品,所述纤维通过用作粘合剂的塑料予以固结。所述纤维基材层例如通过用8-40重量%的粘合剂与皮革纤维(优选得自皮革废弃物,例如得自植物鞣制的皮革)粘合在一起而获得。

[0089] 箔基材层:包括由金属或塑料构成的箔(优选均质)的制品,所述塑料例如橡胶、PVC、聚酰胺、互聚物等。箔基材层优选不包括并入的纤维。

[0090] 一个优选的实施方案使用皮革层作为基材层。在使用皮革层时,所谈及的皮革优选为剖层革(split leather)。

[0091] 在使用纺织层时,下列材料特别适合制备纺织层:棉花、亚麻布、聚酯、聚酰胺和/或聚氨酯。

[0092] 只要最近施用的聚氨酯体系组分仍流动或已固化至其不再流动但在与木制抹刀接触时粘合至所述木制抹刀的程度,则优选施用基材层。

[0093] 基材层通过以下方式施用至聚氨酯体系组分:使基材层与聚氨酯体系组分接触并进行压制。接触压力优选介于0.01巴与6巴之间,且优选介于0.05巴与5巴之间。压制时间介于0.1秒与100秒之间,且优选介于0.5秒与15秒之间。

[0094] 如最近施用的聚氨酯层的聚氨酯体系组分已呈固化状态,则基材层也可借助常规粘合剂施用至聚氨酯层。所述优选的无溶剂粘合剂的实例为单组分聚氨酯粘合剂或双组分

聚氨酯粘合剂。

[0095] 本发明方法的步骤(vi)包括固化聚氨酯体系组分以形成聚氨酯层。所述固化可通过升温(例如在烘箱中)或通过辐射(例如使用微波辐射或红外辐射)而加速。

[0096] 在一个优选的实施方案中,固化在80℃至130℃范围内的温度下进行。

[0097] 固化操作继续进行,直至异氰酸酯基团与OH官能基团的反应基本完成为止。固化操作的持续时间优选在0.5分钟至20分钟的范围内,更优选在1分钟至10分钟的范围内,且更特别地在2分钟至5分钟的范围内。

[0098] 如需要,材料可随后在60-100℃下进一步调节最高达24小时。

[0099] 本发明方法的步骤(vii)包括由聚氨酯层分离剥离层。分离可通过现有技术已知的常用方法进行。例如,将剥离层自聚氨酯层剥离。在分离剥离层之前,该聚氨酯层优选呈完全固化的状态。

[0100] 本发明方法可以连续操作或间歇操作方式实施。优选以连续操作方式实施。

[0101] 在本文,连续应理解为意指剥离层及基材层(若使用)以带的形式存在,所述带连续前进并根据本发明方法进行处理。所述带的长度通常为10米至500米,且优选为20米至200米。带的速度通常在5m/min至15m/min的范围内。

[0102] 在本发明的一种连续方法中,剥离层形成准剥离带。剥离层优选在方法开始时自转轴解缠,在本发明的方法中从聚氨酯层去除的剥离层优选可再次缠绕于转轴上。该缠绕的剥离层可在本发明的方法中再利用;也就是说,其为可再利用的。缠绕的剥离层优选再利用至少2至5次。

[0103] 在本发明的一种连续方法中,基材层形成准基材带。基材层优选在方法开始时自转轴解缠。

[0104] 本发明的所述连续方法提供同样以带形式存在的人造皮革作为方法产品,所述人造皮革包括顶部涂层、聚氨酯层和任选的基材层。所获得的产品优选缠绕于转轴上。

[0105] 如制造方法为连续的,则顶部涂层可通过喷雾、通过刮涂或通过宽狭缝模具施用。聚氨酯体系可随后通过喷雾或通过刮涂施用。所述制造方法变型的任意组合均是可能的。

[0106] 本发明进一步提供可通过本发明方法获得的人造皮革。

[0107] 在一个优选的实施方案中,本发明的人造皮革——其在本发明的方法中得到——为取向的。此本文上下文中,“取向”应理解为意指对呈固态的聚氨酯层在一个或两个方向上进行拉伸或压缩(分别相当于单轴和双轴取向)。所述取向使得尺寸增加至最高达10倍,优选尺寸增加至最高达1.1至5倍,且更优选尺寸增加至最高达1.2至2倍。

[0108] 所述取向优选使得本发明的人造皮革的透气性得到改善。所述人造皮革根据DIN EN ISO 14268测量的透气性优选在0.5mg/cm²至15mg/cm²的范围内,且更优选地在3.5mg/cm²至8.5mg/cm²的范围内。

[0109] 本发明的人造皮革可用于诸多应用。实例包括用于运输设备的座垫套和内饰、旅行箱、包、鞋具的外层材料、外套等。

[0110] 在另一个优选的实施方案中,本发明的人造皮革用于纺织品的外层。因此,本发明还提供本发明的人造皮革用于纺织品外层的用途。本发明的人造皮革还用于制造家具。

[0111] 本发明的人造皮革具有优异的机械性能,具体而言,例如耐挠性、舌形撕裂强度、伸展及顶部涂层与聚氨酯层之间的优异的连接性。因此,本发明的人造皮革特别可用于对

于人造皮革的机械性能具有高要求的应用中,例如用作鞋具的外层材料。

[0112] 下列实施例对本发明进行描述。

实施例

[0113] 使用下列原料:

[0114] 顶部涂层1:溶液DMF中的MDI聚醚基线性聚氨酯

[0115] 顶部涂层2:基于脂族异氰酸酯和聚醚的水性聚氨酯涂层

[0116] 异氰酸酯1:基于单体的MDI和OH值为56mgKOH/g的聚四氢呋喃

[0117] 的预聚物

[0118] 多元醇1:OH值为56mgKOH/g的聚四氢呋喃

[0119] 多元醇2:OH值为112mgKOH/g的聚四氢呋喃

[0120] 多元醇3:基于作为起始物分子的丙三醇的聚环氧乙烷-共-环氧乙烷,其OH值为28mgKOH/g

[0121] 扩链剂(CE):1,4-丁二醇

[0122] 催化剂1(Cat.1):Jeffcat DPA

[0123] 催化剂2(Cat.2):溶于10重量%二乙二醇中的酸封端二氮杂双环十一烯

[0124] 消泡剂:MSA消泡剂

[0125] 泡沫稳定剂:Dabco DC193

[0126] 所用配方如下(重量份数):

[0127]

	0	A	B	C	D
多元醇1	66				
多元醇2		66	64	66	67
多元醇3	15	15	15	15	15
CE	15	15	15	15	15
水			1	1	
Cat1	2	2	2		
Cat2				0.2	0.2
消泡剂	0.5	0.5			0.5
稳定剂			1	1	
黑膏	2	2	2	2	2
异氰酸酯1	X	X	X	X	X

[0128] 人造皮革按照如下方法制造(间歇法):

[0129] 将购自的Favini BHT Nara剥离纸热板加热至70℃的表面温度。使用市售常规喷雾枪施用约50微米厚的涂层。所述涂层由以下物质组成:500ml **Astacin®**PR水性脂族PU分散体与150ml水、50ml **Lepton®**黑色NB制剂(购自BASF)和30ml **Astacin Härter** CT碳二亚胺基固化剂(购自BASF)混合。为了更好地溶解,固化剂在添加至混合物中之前悬浮于100ml水中。喷雾后,干燥涂层约3分钟。此后,使用机器人引导的喷雾混合头施用约400微米厚的

聚氨酯活性体系A的层,其温度控制至25℃。在PU活性体系喷施后,立即在微小压力下将Baiksan0.8mm作为纺织基材施用至未完全固化的聚氨酯。随后,聚氨酯直接在热板上于70℃下固化约15分钟。此后,可自剥离纸剥离最终的人造皮革。

[0130] 下表1示出得自间歇法的配方A的人造皮革随异氰酸酯指数变化的性质:

[0131] 表1

[0132]

试样	指数	根据 GB/T 1646-2007 的最大剥离力, 以 N/2.5 cm 计	巴利挠曲性
1	90	53	<100 000 (不合格)
2	95	22	<100 000 (不合格)
3	100	53	<100 000 (不合格)
4	105	60	>100 000
5	110	120	>100 000
6	115	149	>100 000
7	120	111	>100 000

[0133] 该表表明,为在ASTM D6182巴利挠曲性测试中完成超过100个循环,需要105或更高的异氰酸酯指数,这对于鞋具的外层材料特别重要。同时,对于所述指数,涂层与聚氨酯层之间的剥离力显著增加。

[0134] 实施例2(连续法)

[0135] 剥离纸(**Favini®** BHT Nara)以8m/min的速度通过用于人造皮革制造的连续设备。使用市售的常规喷雾枪在剥离纸上施用约50微米厚的涂层。涂层为由以物质组成: 500ml水性脂族PU分散体(**BASF®** Astacin PR)与150ml水、50ml黑色制剂(**BASF Lepton®** schwarz NB)和30ml碳二亚胺基固化剂((**BASF Astacin® Härter** CT)混合。为了更好地溶解,固化剂在添加至混合物中之前悬浮于100ml水中。在施用涂层之后将材料传送到烘箱中,涂层于烘箱中干燥并在烘箱中停留约3分钟。此后,使用遥控引导的喷雾混合头施用大约400微米厚的聚氨酯活性体系(基于MDI预聚物和PTHF多元醇计,温度控制在25℃)的层。材料随后导入温度控制在100℃的烘箱,约90秒后移出烘箱。此后,在轻微压力下将纺织基材(**Baiksan®** 0.8mm Softlin S100)施用至仍未完全固化的PU。聚氨酯随后在120℃下于第3烘箱中固化并在4分钟后移出该烘箱。此后,可自剥离纸剥离最终的人造皮革。

[0136] 本发明的所获得的产品就以下方面满足用于鞋具的外层材料的通常要求:耐折牢度、顶部涂层与聚氨酯中间层之间的粘合性以及聚氨酯中间层与基材层之间的粘合性。