



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103805009 B

(45)授权公告日 2018.03.30

(21)申请号 201310545695.7

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2013.11.06

C09D 133/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C09D 175/04(2006.01)

申请公布号 CN 103805009 A

C14C 11/00(2006.01)

(43)申请公布日 2014.05.21

审查员 张浩

(30)优先权数据

61/722,913 2012.11.06 US

(73)专利权人 陶氏环球技术有限公司

地址 美国密执安州

专利权人 罗门哈斯公司

(72)发明人 A·L·格热赛克 J·M·赫夫勒

D·巴塔查杰 B·K·哈格曼

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 项丹

权利要求书2页 说明书22页

(54)发明名称

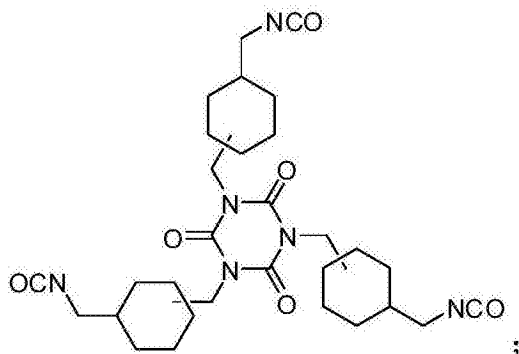
水性皮革涂料组合物和用于涂覆皮革的方法

(57)摘要

本发明涉及水性皮革涂料组合物和用于涂覆皮革的方法。具有改善的储存稳定性的水性皮革涂料组合物,其包含:1-40重量%的可乳化多异氰酸酯和60-99重量%的水性聚合物分散体;所述可乳化多异氰酸酯包含异氰脲酸酯与乳化剂的反应产物,其平均异氰酸酯官能度为2-4.5;水性聚合物分散体的 T_g 为-70至40℃,其选自:(甲基)丙烯酸类聚合物分散体、聚氨酯分散体、(甲基)丙烯酸类聚合物/聚氨酯混合分散体和包含一个或多个前述水性聚合物分散体的组合;所有的重量%基于干重,且基于可乳化多异氰酸酯和水性聚合物分散体的总干重。水性聚合物分散体可以不含羟基。还揭示了用该组合物涂覆皮革的方法,以及涂覆的皮革制品。

1. 一种水性皮革涂料组合物,其包含:

1-40重量%的可乳化多异氰酸酯和60-99重量%的水性聚合物分散体,其中所述水性聚合物分散体不含羟基,所述可乳化多异氰酸酯包含如下化学式的异氰脲酸酯与乳化剂的反应产物:



其中,所述可乳化多异氰酸酯的平均异氰酸酯官能度为2-4.5;以及

所述水性聚合物分散体的 T_g 为-70至40℃,并且选自:(甲基)丙烯酸类聚合物分散体、聚氨酯分散体、(甲基)丙烯酸类聚合物/聚氨酯混合分散体以及包含一个或多个前述水性聚合物分散体的组合;

其中,所有的重量%是基于干重的,并且是基于可乳化多异氰酸酯和水性聚合物分散体的总干重量的。

2. 如权利要求1所述的水性皮革涂料组合物,其特征在于,所述异氰脲酸酯源自如下化合物中的一个或多个:顺式-1,3-二(异氰酸根合甲基)环己烷、反式-1,3-二(异氰酸根合甲基)环己烷、顺式-1,4-二(异氰酸根合甲基)环己烷、以及反式-1,4-二(异氰酸根合甲基)环己烷。

3. 如权利要求1所述的水性皮革涂料组合物,其特征在于,所述乳化剂具有至少一个亲水性基团和选自羟基、巯基以及伯胺或仲胺中的至少一个与异氰酸酯具有反应性的基团。

4. 如权利要求3所述的水性皮革涂料组合物,其特征在于,所述亲水性基团是羧基或磺基。

5. 如权利要求3所述的水性皮革涂料组合物,其特征在于,所述乳化剂是聚环氧乙烷或环氧乙烷与环氧丙烷、环氧丁烷、氧化苯乙烯的共聚物,或其组合。

6. 如权利要求1所述的水性皮革涂料组合物,其特征在于,所述乳化剂是具有如下化学式的烷氧基聚环氧乙烷:



其中,R是C₁₋₄烷基,n是1-100。

7. 如权利要求1所述的水性皮革涂料组合物,其特征在于,所述水性聚合物分散体包括多段(甲基)丙烯酸类聚合物分散体。

8. 如权利要求1所述的水性皮革涂料组合物,其包含:

1-40重量%的可乳化多异氰酸酯;

10-90重量%的(甲基)丙烯酸类聚合物分散体;以及

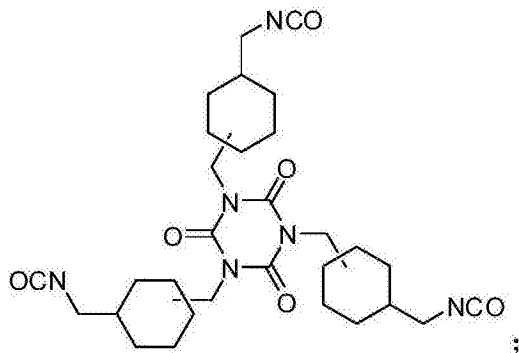
10-90重量%的聚氨酯分散体;

其中,所述可乳化多异氰酸酯、(甲基)丙烯酸类聚合物分散体和聚氨酯分散体以100重量%的总量存在。

9.如权利要求1所述的水性皮革涂料组合物,其还包含消光剂、。

10.一种水性皮革涂料组合物,其包含:

1-40重量%的可乳化多异氰酸酯和60-99重量%的 T_g 为-70至40℃的(甲基)丙烯酸类聚合物/聚氨酯混合分散体,所述可乳化多异氰酸酯包含如下化学式的异氰脲酸酯与乳化剂的反应产物:



其中,所述可乳化多异氰酸酯的平均异氰酸酯官能度为2-4.5;以及

其中,所有的重量%是基于干重的,并且是基于可乳化多异氰酸酯和水性聚合物分散体的总干重量的。

11.一种涂覆皮革的方法,该方法包括:

向皮革施涂权利要求1的水性皮革涂料组合物;以及

使得所述水性皮革涂料组合物干燥,形成涂层。

12.如权利要求11所述的方法,其特征在于,所述涂层是底涂层、顶涂层、或者连续的底涂层和顶涂层。

13.如权利要求11所述的方法,其特征在于,所述皮革包括天然皮革、或人造皮革。

14.如权利要求13所述的方法,其特征在于,所述皮革是人造皮革,所述人造皮革包括聚氨酯、聚氯乙烯、聚烯烃和聚酰胺。

15.一种通过权利要求12所述的方法形成的涂覆的皮革制品。

水性皮革涂料组合物和用于涂覆皮革的方法

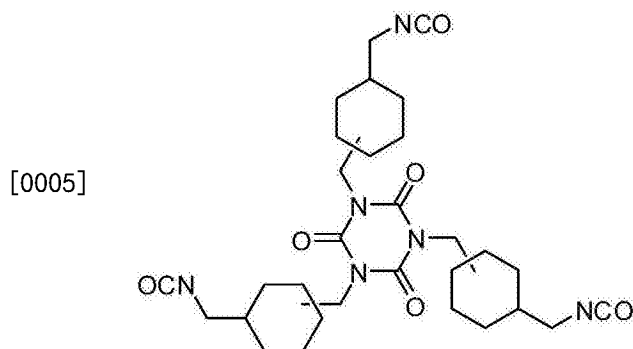
[0001] 发明背景

[0002] 本发明一般地涉及用于皮革的水性涂料组合物。对皮革进行精整为皮革制品提供了时尚的外表以及使得它们适宜于使用。精整应理解为通过常规施涂技术,例如喷涂、辊涂、印刷、浇涂、刀涂以及用毛绒垫进行施涂,将粘合剂、染料、颜料、蜡、手工组合物以及其他辅助剂施涂到鞣皮。可以在一次涂覆中完成施涂,但是通常进行多次涂覆,以及进一步的加工步骤,例如中间干燥、电镀、压纹、轧齿边,这些都是常规的。在精整涂料的每次施涂之后,皮革通常是堆叠的。这仅在如果新鲜施涂的精整涂层在干燥之后不与堆叠中相邻的皮革制品发生粘着的情况下才是可能的。皮革上的水性精整涂层进行干燥的条件是有限制的,并且不能超过皮革的收缩温度太多(对于铬鞣皮革约为120℃,对于有机鞣皮革约为80℃)。此外,干燥时间必须是短的。由于这些原因,在水性涂料组合物对皮革进行精整中,使用在干燥之后提供具有良好的机械强度的非粘性精整涂层的成膜聚合物分散体。

[0003] 基于可水乳化1,6-己二异氰酸酯的交联剂被常规用于皮革精整应用,但是它们的缺陷在于,在施涂前与水性涂料组合物掺混之后,活性适用期较短。此外,储存的含有基于1,6-己二异氰酸酯的交联剂的活性涂料组合物经常发生凝结或者在约为6小时的较短时间之后不再能够使用。因此,希望这样的基于多异氰酸酯的皮革涂料组合物,其具有改善的储存稳定性,一种或多种改善的机械性质,尽可能小的脆性以及低的新鲜粘性。

发明内容

[0004] 对于具有改善的储存稳定性的基于多异氰酸酯的水性皮革涂料组合物的需求通过如下组合物得到满足,该组合物包含1-40重量%的可乳化多异氰酸酯以及60-99重量%的水性聚合物分散体,所述可乳化多异氰酸酯包含如下化学式的异氰脲酸酯:



[0006] 和乳化剂的反应产物,其中,所述可乳化多异氰酸酯的平均异氰酸酯官能度为2-4.5;所述水性聚合物分散体的 T_g 为-70至40℃,并且选自:(甲基)丙烯酸类聚合物分散体、聚氨酯分散体、(甲基)丙烯酸类聚合物/聚氨酯混合分散体以及包含一个或多个选自前述水性聚合物分散体的组合;其中,所有的重量%是基于干重的,并且是基于可乳化多异氰酸酯和水性聚合物分散体的总干重量的。

[0007] 另一个实施方式是水性皮革涂料组合物,其包含1-40重量%的可乳化多异氰酸酯;10-90重量%的(甲基)丙烯酸类聚合物分散体;以及10-90重量%的聚氨酯分散体;其中所述

可乳化多异氰酸酯、(甲基)丙烯酸类聚合物分散体和聚氨酯分散体以100重量%的总量存在。

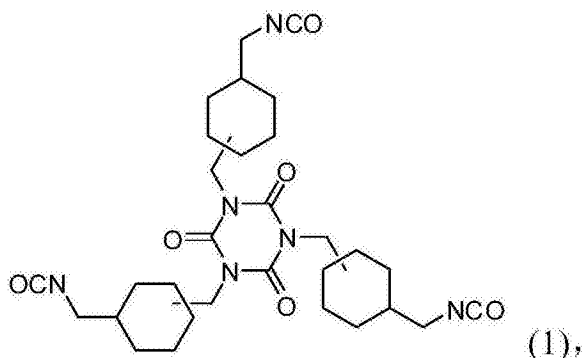
[0008] 另一个实施方式是水性皮革涂料组合物,其包含:1-40重量%的可乳化多异氰酸酯;60-99重量%的水性聚合物分散体,所述水性聚合物分散体的 T_g 为-70至40℃,并且选自:(甲基)丙烯酸类聚合物分散体、聚氨酯分散体、(甲基)丙烯酸类聚合物/聚氨酯混合分散体以及包含一个或多个选自前述水性聚合物分散体的组合;其中,所有的重量%是基于干重的,并且是基于可乳化多异氰酸酯和水性聚合物分散体的总干重量的;并且其中所述水性聚合物分散体是不含羟基的。

[0009] 另一个实施方式是涂覆皮革的方法,该方法包括:向皮革施涂水性皮革涂料组合物;使得所述水性皮革涂料组合物干燥以形成涂层。另一个实施方式是通过涂覆皮革的方法形成的涂覆皮革制品。

[0010] 发明详述

[0011] 基于1,6-己二异氰酸酯的皮革涂料具有短的适用期,特别是当作为活性外涂层组合物储存时。申请人惊讶地发现,基于源自如下化学式(1):

[0012]

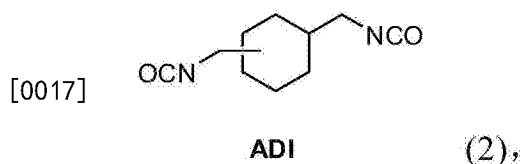


[0013] 的异氰脲酸酯三聚体的可乳化异氰酸酯的水性皮革涂料组合物,下文称作“可乳化ADI三聚体”(其中,ADI指的是脂族二异氰酸酯),具有比源自相应的1,6-己二异氰酸酯三聚体的可乳化异氰脲酸酯更长的适用期,并且该基于ADI三聚体的可乳化多异氰酸酯可用于底涂料和顶涂料。

[0014] 申请人还惊讶地发现,包含可乳化ADI三聚体的水性皮革涂料组合物,不仅其粘度在长时间之后保持稳定,并且在延长储存之后,该涂料组合物可以通过细过滤,而不会在过滤器上有明显的凝胶、粗粒或外壳沉积。此外,老化的涂料组合物还可用额外的可乳化ADI三聚体进行重新配料。延长的涂料组合物使用寿命导致废料下降。对于涂膜性质,得到的改善的机械性质,例如耐磨性,而不会损失挠性。

[0015] 水性皮革涂料组合物(下文也称作涂料组合物)可以包含:1-40重量%,具体为10-40重量%,更具体为20-40重量%的可乳化多异氰酸酯以及60-99重量%,具体为60-90重量%,甚至更具体为60-80重量%的水性聚合物分散体,所述可乳化多异氰酸酯包含化学式(1)的异氰脲酸酯与乳化剂的反应产物,其中所述可乳化多异氰酸酯的平均多异氰酸酯官能度为2-4.5,所述水性聚合物分散体的 T_g 为-70至40℃,并且选自:(甲基)丙烯酸类聚合物分散体、聚氨酯分散体、(甲基)丙烯酸类聚合物/聚氨酯混合分散体以及包含一个或多个选自前述水性聚合物分散体的组合;其中,所有的重量%是基于干重的,并且是基于可乳化多异氰酸酯和水性聚合物分散体的总干重量的。

[0016] 化学式 (1) 的异氰脲酸酯可以源自如下化学式 (2) 的二异氰酸酯:



[0018] 本文称作“脂族二异氰酸酯”或者“ADI”。具体来说,化学式 (1) 的异氰脲酸酯可以源自如下化合物中的一个或多个:顺式-1,3-二(异氰酸根合甲基)环己烷、反式-1,3-二(异氰酸根合甲基)环己烷、顺式-1,4-二(异氰酸根合甲基)环己烷、以及反式-1,4-二(异氰酸根合甲基)环己烷。

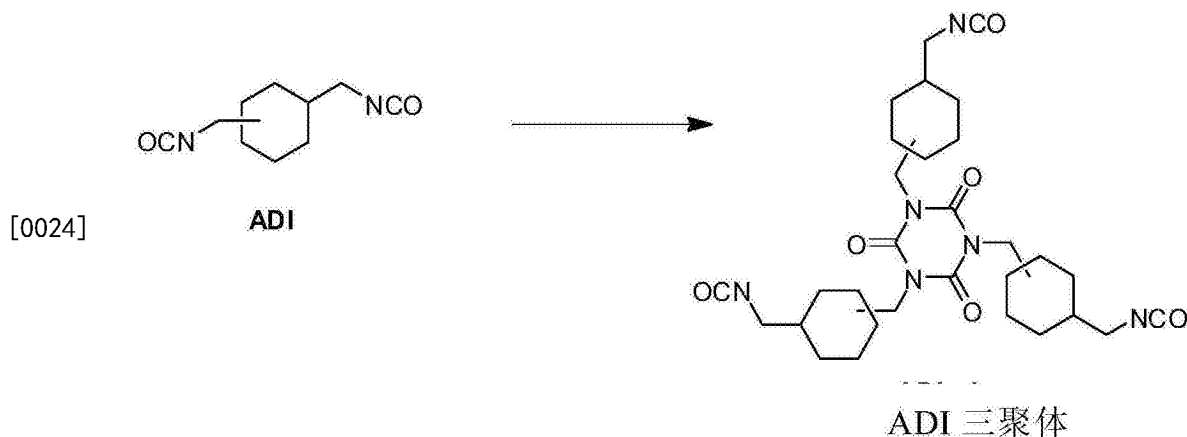
[0019] ADI可用作混合物,由以下过程制备,例如进行丁二烯和丙烯腈的狄尔斯-阿德尔反应,然后进行加氢甲酰化,然后进行还原胺化,形成对应的二胺,即顺式-1,3-环己烷-二(氨基甲基)、反式-1,3-环己烷-二(氨基甲基)、顺式-1,4-环己烷-二(氨基甲基)和反式-1,4-环己烷-二(氨基甲基),然后与光气反应,形成环脂族二异氰酸酯混合物。环己烷-二(氨基甲基)的制备如美国专利6,252,121所述,其全文通过引用结合入本文。

[0020] 可任选地,异氰酸酯可包含其他多官能异氰酸酯。此类异氰酸酯的例子是2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二亚苯基二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、间亚苯基二异氰酸酯和对亚苯基二异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、二(2-异氰酸酯根合)富马酸酯、4,4'-二环己烷甲基二异氰酸酯、1,5-四氢亚萘基二异氰酸酯以及异佛尔酮二异氰酸酯等。异氰酸酯可以包括1,3-和1,4-二(异氰酸酯根合甲基)环己烷单体和1,6-己二异氰酸酯(HDI)。HDI的量是作为上文所述的其他异氰酸酯的给定量存在的。少量其他多官能异氰酸酯的范围可以是0.1-50%或更大,具体为0-40%,更具体为0-30%,甚至更具体为0-20%,或者为0-10%,以配方中所使用的多官能异氰酸酯的总重量计。

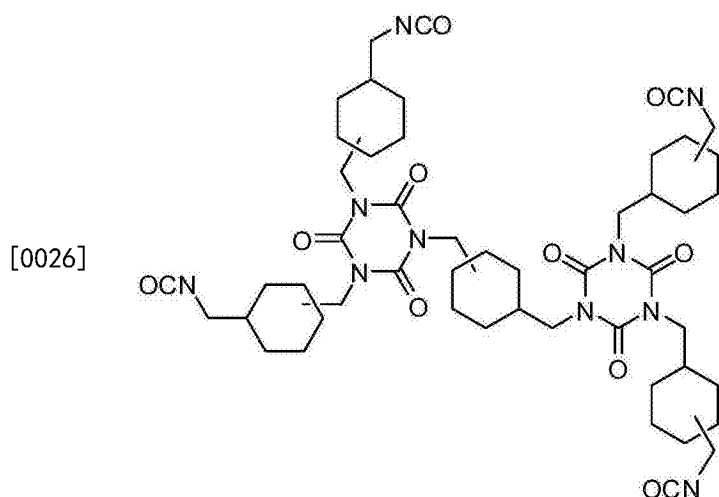
[0021] 可任选地,异氰酸酯可以包括不同多异氰酸酯,它们在三聚化步骤之前混合,或者可以形成个体异构体的三聚体和更高级的低聚体,然后掺混在一起。例如,可以分开生产二(异氰酸酯根合甲基)环己烷的1,3-异构体和1,4-异构体的三聚体和更高级的低聚体并将产物混合,或者在三聚化步骤之前1,3-异构体和1,4-异构体可以一起存在。以类似的方式,可以通过以下方式制备含有除了二(异氰酸酯根合甲基)环己烷之外的多官能异氰酸酯的异氰脲酸酯多异氰酸酯:在三聚化之前便具有其他多官能异氰酸酯,或者独立地制备,并将其与由二(异氰酸根合甲基)-环己烷异构体制得的异氰脲酸酯多异氰酸酯掺混。当起始反应混合物中同时存在1,3-和1,4-异构体时,可以由1,3-和1,4-异构体制备多异氰酸酯。还优选地,在三聚化反应开始之前或者反应期间存在任意其他多官能异氰酸酯。

[0022] 异氰酸酯单体可以包括封端的异氰酸酯单体。封端剂可以包括肟类、酚类、己内酰胺类、咪唑类以及活性亚甲基化合物中的一种或多种。

[0023] ADI可以环化以形成包含ADI三聚体的ADI三聚体组合物,如下所示:



[0025] 其中,如上所示的ADI三聚体是三官能三聚体。应注意,最终的ADI三聚体组合物不必是纯的三官能异氰酸酯,而可以是异构体的化合物,其中可以存在多个异氰脲酸酯环,影响整体官能度。例如,典型的ADI三聚体组合物可以包含48.6%的具有1个异氰脲酸酯的ADI三聚体(如上述反应方案所示),22.9%的具有2个异氰脲酸酯的ADI三聚体,12.5%的具有3个异氰脲酸酯的ADI三聚体,6.0%的具有4个异氰脲酸酯的ADI三聚体,以及9.1%的具有3个异氰脲酸酯的ADI三聚体。具有2个异氰脲酸酯的ADI三聚体的例子如下所示:



[0027] 其中,上述的ADI三聚体是4官能ADI三聚体。通常来说,除非另有说明,否则含有2个或更多个异氰脲酸酯环的化合物称作低聚三聚体。ADI三聚体的平均异氰酸酯官能度可以是2-4.5,具体为3-4.5。

[0028] 可以在三聚化催化剂以及可任选地在溶剂和/或共催化剂的存在下制备ADI三聚体。可以在30-120℃,具体为60-110℃的温度下,可任选地在存在三聚化催化剂的情况下制备ADI三聚体,优选在反应条件下呈惰性的气氛中,例如氮气中进行。可以进行三聚化反应,留下0-80%,具体为0-70%,更具体为0-65%的单体含量,以初始单体的量来计。通常来说,在高转化率下,反应混合物中留下的单体的量为20-40%,以初始单体的量来计。

[0029] ADI三聚体组合物(即三聚体和未反应的单体)的最终NCO含量可以为20-40重量%,更具体为22-38重量%,更具体为23-35重量%。在达到最终NCO含量之后,可以使三聚化催化剂失活,有效地结束异氰脲酸酯的形成。如果需要的话,可以在薄膜蒸发器的帮助下,通过诸如蒸馏的过程去除过量的单体二异氰酸酯。如果存在未反应的单体,则ADI三聚体组合物的NCO含量通常可以占多异氰酸酯的12-30重量%,更具体为15-21重量%。

[0030] 合适的三聚化催化剂的例子是叔胺类、膦类、醇盐、金属氧化物、氢氧化物、羧酸盐、和有机金属化合物。已经被证明非常成功的三聚化催化剂的例子是三-(N,N-二烷基氨基烷基)-s-六氢三嗪类和含四烷基铵基团或羟基烷基铵基团的弱酸的有机盐,例如三-(N,N-二甲基氨基丙基)-s-六氢三嗪、三甲基-N-w-羟基丙基铵-2-乙基己酸酯和己酸N,N-二甲基-N-羟乙基-N-2-羟基丙基铵。由于它们易于制备和纯化,三聚化催化剂可以是三烷基羟基烷基铵盐,例如对叔丁基苯甲酸N,N,N-三甲基-N-2-羟基丙基铵,具体是N,N,N-三甲基-N-2-羟基丙基铵-2-乙基己酸酯。可以使用还能导致形成脲二酮(uretedione)基团和低聚异氰脲酸酯基团作为副产物的三聚化催化剂,用量为0.001-0.5重量%,具体为0.005-0.1重量%,以ADI的重量计。或者,可以通过与非均相三聚化催化剂的三聚化反应来制备ADI三聚体,参见例如WO 93/18014,其全文通过引用结合入本文。固体载体和三聚化催化剂上活性基团的选择会导致ADI三聚体的异构体的量的不同分布。

[0031] 在形成了所需量的ADI三聚体之后(这可以通过测量反应混合物的NCO含量或者通过色谱法分析确定),可以使三聚化催化剂失活。合适的失活剂的例子是无机酸和有机酸,对应酸的卤化物和烷化剂。失活剂的具体例子包括磷酸、一氯乙酸、十二烷基苯/磺酸、苯甲酰氯、硫酸二甲酯和磷酸二丁酯。基于三聚化催化剂的量,失活剂的用量可以为1-200摩尔%,具体为20-100摩尔%。也可以通过热解使催化剂失活。典型的热失活温度大于130℃,并且低于异氰酸酯的分解温度,通常小于200℃。

[0032] ADI三聚体可以包含单体的物质,例如具有一个异氰脲酸酯部分的ADI三聚体,以及低聚的物质,例如具有两个或更多个异氰脲酸酯部分的ADI三聚体。在组合物中存在的具有一个异氰脲酸酯的ADI三聚体的量可以占组合物的20-80重量%,具体为25-70重量%,更具体为25-65重量%。在组合物中存在的具有两个异氰脲酸酯部分的ADI三聚体的量可以是5-40重量%。具有一个异氰脲酸酯的ADI三聚体和具有两个异氰脲酸酯部分的ADI三聚体的量不必达到总计100%,因为还会存在更高级的低聚体。

[0033] 可以在存在或者不存在溶剂的情况下合成ADI三聚体和/或对其进行改性。如果使用了溶剂,则可以对其进行选择,使其对于起始材料分别是惰性的。所述溶剂可以是有机溶剂,并且可以包括,例如:二乙基醚、四氢呋喃、丙酮、2-丁酮、甲基异丁基酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、苯、甲苯、氯苯、邻二氯苯、二甲苯、乙酸甲氧基乙酯、乙酸甲氧基丙酯、丙酸乙基-3-乙氧基酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺或者溶剂石油脑中的一种或多种。

[0034] 对化学式(1)的异氰脲酸酯进行改性以包含气体官能团的方法是本领域所熟知的。例如,美国专利5,663,277和6,028,158揭示了制备脲基甲酸酯或缩二脲预聚物,之后进行三聚化,其全文通过引用结合入本文。通常来说,在存在脲基甲酸酯定向催化剂的情况下,在50-200℃的温度,将异氰酸酯与含有至少一个羟基的有机化合物反应来制备脲基甲酸酯改性的异氰酸酯。此外,在三聚体形成之后加入碳二酰亚胺催化剂,例如磷酸三烷基酯或磷杂环戊烷(phospholene)氧化物,能够实现对异氰酸酯进行改性以包含碳二酰亚胺基团。还可以在存在碳二酰亚胺催化剂的情况下,由多异氰酸酯单体的反应形成碳二酰亚胺。碳二酰亚胺基团可进一步与单体二异氰酸酯反应,以形成脲酮亚胺改性的单体产物。加入酸作为催化剂有助于脲酮亚胺与单体二异氰酸酯的进一步反应,以得到六元环环状加合物,例如亚氨基-s-三嗪。

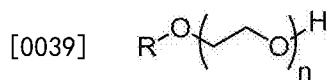
[0035] 可以用具有至少一个亲水性基团和至少一个与异氰酸酯具有反应性的基团(选自

羟基、巯基或者伯胺或仲胺)的乳化剂对ADI三聚体进行改性。所述亲水性基团可以是例如,阴离子基团或者能够转化成阴离子基团的基团,阳离子基团或者能够转化成阳离子基团的基团,或者非离子型聚氧化烯基(polyoxyalkylene group),其含有足够的环氧乙烷(EO)重复基团以使得乳化剂是亲水性的。

[0036] 阴离子基团或者能够转化成阴离子基团的基团是例如,羧基和磺基。因此在一些实施方式中,亲水性基团是羧基或磺基。包含羧基或磺基的合适的乳化剂的例子是以下的一个或多个:羟基羧酸,例如羟基新戊酸或二羟甲基丙酸,以及羟基和氨基磺酸,例如氨基丁酸、氨基己酸、氨基月桂酸、2-(环己基氨基)-乙烷-磺酸(CHES)和3-(环己基氨基)-丙烷-磺酸(CAPS)。为了将羧基或磺基转化成阴离子基团,可以使用无机和/或有机碱,例如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾、碳酸氢钠、氨或伯胺、仲胺或者特别是叔胺,例如三乙基胺或二甲基氨基丙醇。

[0037] 阳离子基团可以是例如,季铵盐。能够转化成阳离子基团的基团是例如,叔氨基,其在用有机或无机酸中和之后转化成季铵盐。合适的中和剂的例子是酸,包括以下一个或多个:盐酸、乙酸、富马酸、马来酸、乳酸、酒石酸、草酸和磷酸。

[0038] 乳化剂可以是例如,非离子型聚合物。在一些实施方式中,乳化剂是聚氧化烯或者氧化烯共聚物,其中所述氧化烯选自环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷和氧化苯乙烯。乳化剂可以是聚环氧乙烷或者环氧乙烷与环氧丙烷、环氧丁烷、氧化苯乙烯的共聚物,或者它们的组合,其中所述共聚物含有足够的环氧乙烷以使得共聚物是亲水性的。在一些实施方式中,乳化剂是具有如下化学式的烷氧基聚环氧乙烷:



[0040] 其中,R是C₁₋₄烷基,n是1-100。在一些实施方式中,R是甲基。

[0041] 非离子型聚合物可以含有至少一个聚环氧乙烷链,其包含5-100个,具体为10-70个,更具体为15-50个环氧乙烷单元。聚合物中存在的聚环氧乙烷链可以是聚环氧乙烷链或者混合的聚环氧乙烷链,其中环氧乙烷单元包含至少60%的环氧乙烷单元。所述混合的聚环氧乙烷链可以是封端的共聚物或者随机共聚物,并且可以通过环氧乙烷、1,2-环氧丙烷或其混合物与单羟基或二羟基起始化合物的加聚反应制备。

[0042] 聚环氧乙烷可以具有5(220g/摩尔的分子量)至100(4400g/摩尔的分子量)个环氧乙烷单元,并且可以包含环氧乙烷单元的封端。聚环氧乙烷的平均分子量可以是300-2500g/摩尔,具体为500-2000g/摩尔。

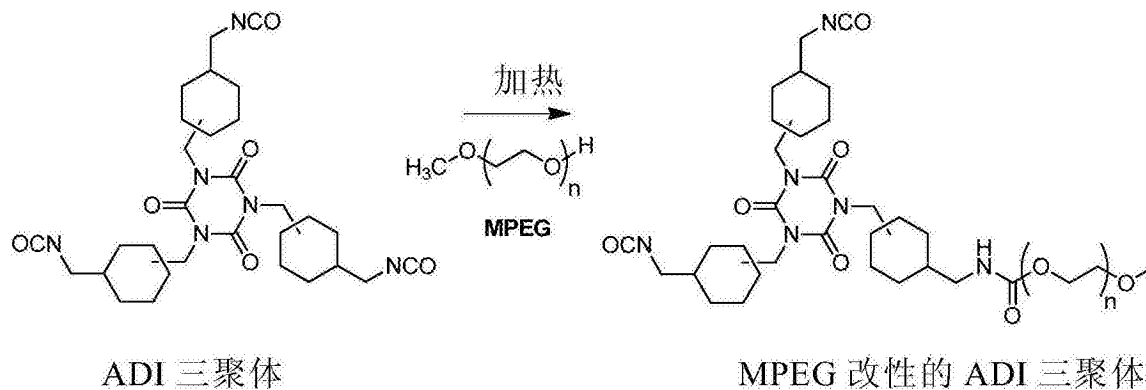
[0043] 可以使用的单羟基和二羟基官能化合物包括:单羟基官能聚环氧乙烷、二羟基官能聚环氧乙烷、单羟基官能聚(环氧乙烷-共-环氧丙烷)和二羟基官能聚(环氧乙烷-共-环氧丙烷)。所述单羟基官能聚环氧乙烷和聚(环氧乙烷-共-环氧丙烷)可以由选自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、烯丙醇等的引发剂制备。在一些实施方式中,乳化剂是购自陶氏公司(Dow)的商品名为CARBOWAX的单羟基官能聚环氧乙烷,或者是购自陶氏公司的商品名为UCON的单羟基官能聚(环氧乙烷-共-环氧丙烷)。

[0044] 二羟基官能聚环氧乙烷和二羟基官能聚(环氧乙烷-共-环氧丙烷)可以是购自陶氏公司的商品名为CARBOWAX和UCON的那些。可用的二羟基官能聚环氧乙烷的平均分子量为500-2500,具体为600-800g/摩尔,购自陶氏公司的商品CARBOWAX PEG。可用的二羟基官能

聚(环氧乙烷-共-环氧丙烷)的平均分子量为500-5000,具体为980-2500,可购自陶氏公司的商品UCON。

[0045] 可以用甲氧基聚乙二醇(MPEG),一种单羟基官能聚环氧乙烷,对ADI三聚体进行改性,如下所示:

[0046]



[0047] 其中,n可以是1-100,更具体为5-50,甚至更具体为7-20。MPEG的分子量可以是70-5000g/摩尔,更具体为300-2500g/摩尔,甚至更具体为300-940g/摩尔。各种分子量的MPEG可以购自陶氏公司的商品CARBOWAX。CARBOWAX MPEG是单羟基官能聚环氧乙烷聚合物,其具有全环氧乙烷主链,并且平均分子量为100-5000g/摩尔。在该范围内,CARBOWAX MPEG的平均分子量可以是300-800g/摩尔。

[0048] 可以用聚环氧乙烷或者氧化烯共聚物对ADI三聚体进行改性,其中所述氧化烯选自环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷和氧化苯乙烯。共聚物可以含有至少1个聚乙烯链,其含有至少5个环氧乙烷单元,并且平均分子量可以是300-2500g/摩尔。氧化烯共聚物的例子是平均分子量为270-3930g/摩尔的单羟基官能聚(环氧乙烷-共-环氧丙烷),购自陶瓷公司的商品UCON。

[0049] 可以将异氰酸酯与乳化剂的异氰酸酯反应性基团(例如羟基)以一定的比例来完成ADI三聚体与乳化剂的反应,使得可乳化多异氰酸酯含有0.5-40重量%,具体为1-30重量%,更具体为2-25重量%,甚至更具体为2-21重量%的乳化剂。

[0050] 在ADI三聚体改性中,可以在单步骤过程中或者在多步骤过程中改性ADI三聚体,例如在二步骤过程中,其中一部分的ADI三聚体被改性,然后与余下的ADI三聚体混合。

[0051] 由于亲水性、非离子型基团,特别是聚亚烷基醚基团,所以改性的ADI三聚体会是可水乳化的。可以仅通过亲水性非离子型基团就实现可水乳化。

[0052] 相对于亲水试剂上的异氰酸酯反应性部分(例如羟基),过量的NCO可以发生ADI三聚体的改性。NCO与羟基的当量比可以是1.05:1至20:1。可以在50-130℃的温度下,任选地存在合适的催化剂的情况下,发生ADI三聚体的改性。

[0053] 水性皮革涂料组合物可以包含1-40重量%,具体为10-40重量%,更具体为20-40重量%的可乳化多异氰酸酯,其包含化学式(1)的异氰脲酸酯与乳化剂的反应产物。

[0054] 涂料组合物包含玻璃转化温度(T_g)为-70至40℃的水性聚合物分散体,其选自(甲基)丙烯酸类聚合物分散体、聚氨酯分散体、(甲基)丙烯酸类聚合物/聚氨酯混合分散体,以及包含一个或多个前述水性聚合物分散体的组合。水性聚合物分散体可以包含平均直径为50-500纳米(nm),具体为80-350nm,更具体为80-200nm的聚合物颗粒。在一些实施方式中,

水性聚合物分散体不包含选自羟基、巯基以及伯胺或仲胺的任意与异氰酸酯具有反应性的基团。

[0055] 在一些实施方式中,水性聚合物分散体包含至少一个选自羟基、巯基以及伯胺或仲胺的与异氰酸酯具有反应性的基团。在一些实施方式中,所述至少一个与异氰酸酯具有反应性的基团是羟基。水性聚合物分散体可以用它的羟基数进行表征,其定义为相当于1克水性聚合物分散体的羟基含量的氢氧化钾的毫克数,以干重计,根据ASTM D-1957测量。在一些实施方式中,羟基数为10-50毫克/克(mg/g),具体为20-150mg/g。

[0056] 在一些实施方式中,水性聚合物分散体不含多羟基化合物(多元醇)。在一些实施方式中,水性聚合物分散体的羟基数小于10mg/g,具体小于5mg/g,更具体小于1mg/g。在一些实施方式中,水性聚合物分散体不含羟基。因此,水性皮革涂料组合物可以包含:1-40重量%的可乳化多异氰酸酯以及60-99重量%的水性聚合物分散体;所述可乳化多异氰酸酯包含化学式(1)的异氰脲酸酯与乳化剂的反应产物,并且所述可乳化多异氰酸酯的平均异氰酸酯官能度为2-4.5;所述水性聚合物分散体的 T_g 为-70至40℃,并且选自:(甲基)丙烯酸类聚合物分散体、聚氨酯分散体、(甲基)丙烯酸类聚合物/聚氨酯混合分散体以及包含一个或多个前述水性聚合物分散体的组合;其中,所有的重量%是基于干重的,并且是基于可乳化多异氰酸酯和水性聚合物分散体的总干重量的;并且其中所述水性聚合物分散体是不含羟基的。

[0057] 在一些实施方式中,水性聚合物分散体包含(甲基)丙烯酸类聚合物。所述(甲基)丙烯酸类聚合物可以源自至少一种烯键式不饱和单体,例如(甲基)丙烯酸酯类,如(甲基)丙烯酸 C_{1-24} 烷基酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯和离子型(甲基)丙烯酸酯类,例如含酸的(甲基)丙烯酸酯类、含胺的(甲基)丙烯酸以及含酰胺的(甲基)丙烯酸酯类的聚合化反应。(甲基)丙烯酸 C_{1-24} 烷基酯包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸癸基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯和(甲基)丙烯酸硬脂基酯。合适的(甲基)丙烯酸羟烷基酯包括(甲基)丙烯酸羟乙基酯和(甲基)丙烯酸羟丙基酯。其他烯键式不饱和单体的例子是含酸单体,包括含酸的(甲基)丙烯酸酯类,例如(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸磷酸乙酯;以及二官能酸,例如柠康酸,富马酸、粘康酸、衣康酸、马来酸,和酸酐,例如马来酸酐,其在存在水的情况下形成酸。其他烯键式不饱和单体包括苯乙烯;取代的苯乙烯,例如 α -甲基苯乙烯;乙烯基酯或其他乙烯基酯;乙烯基单体,例如氯乙烯、偏二氯乙烯、N-乙烯基吡咯烷酮;以及(甲基)丙烯腈。其他合适的烯键式不饱和单体包括多烯键式不饱和单体,例如(甲基)丙烯酸烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二(甲基)丙烯酸1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,2-乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,6-己二醇酯和二乙烯苯;以及交联单体,例如羟甲基(甲基)丙烯酰胺、乙酰乙酸酯单体和乙酰乙酰胺单体。乙酰乙酸酯单体的例子包括乙酰乙酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丙酯、乙酰乙酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丁酯和(甲基)丙烯酸2,3-二-乙酰乙酰氧基)丙基酯。乙酰乙酰胺单体的例子包括乙烯基乙酰乙酰胺和乙酰乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酰胺。(甲基)丙烯酸类聚合物可以是包含一个或多个前述单体的共聚物。在一些实施方式中,(甲基)丙烯酸类聚合物不含共聚化的苯乙烯或取代的苯乙烯,例如 α -甲基苯乙烯。

[0058] 可以通过水性乳液聚合化过程来制备(甲基)丙烯酸类聚合物。在水性乳液聚合过

程中,可以使用常规的表面活性剂,例如阴离子型和/或非离子型乳化剂,如碱金属或铵的烷基硫酸盐、烷基磺酸、脂肪酸,以及乙氧基化的烷基酚。以单体的重量计,表面活性剂的用量可以是0.1-6重量%。可以使用热引发法或氧化还原引发法。单体混合物可以以纯的形式加入,或者以水乳液的形式加入。单体混合物可以单次加入,或者在反应期间分多次加入或者连续加入。可以采用常规自由基引发剂,例如过氧化氢、叔丁基过氧化氢、过硫酸铵和/或碱金属过硫酸盐,以全部单体的重量计,所述自由基引发剂的含量通常为0.01-3.0重量%。使用相同引发剂和合适还原剂(例如,甲醛合次硫酸氢钠、连二亚硫酸钠、异抗坏血酸和亚硫酸氢钠)的氧化还原体系可以类似的含量使用。可以使用硫醇之类的链转移剂,以降低聚合物的分子量。(甲基)丙烯酸类聚合物的重均分子量可以是至少50000g/摩尔。

[0059] (甲基)丙烯酸类聚合物的玻璃转化温度小于40℃,具体为-70至40℃。(甲基)丙烯酸类聚合物的重均分子量可以为10000-5000000g/摩尔,具体为15000-2000000g/摩尔,通过凝胶渗透色谱法测得。干燥膜的形式(甲基)丙烯酸类聚合物能展现出0.5-10MPa的断裂拉伸强度,0.1-1MPa的100%模量,以及500-1800%的断裂伸长率,根据ASTM D2370-98(2010),“用于有机膜的拉伸性质的标准测试方法”测得。

[0060] 在一些实施方式中,水性聚合物分散体选自(甲基)丙烯酸类聚合物分散体,苯乙烯-(甲基)丙烯酸类聚合物分散体,苯乙烯-丁二烯聚合物分散体,乙酸乙烯酯聚合物分散体、乙酸乙烯酯-(甲基)丙烯酸类聚合物分散体、乙酸乙烯酯-乙烯聚合物分散体、乙酸乙烯酯-乙烯-氯乙烯聚合物分散体,及其组合。在一些实施方式中,水性聚合物分散体包含(甲基)丙烯酸类聚合物分散体。

[0061] 在一些实施方式中,水性聚合物分散体包含多段(甲基)丙烯酸类聚合物分散体。所述多段(甲基)丙烯酸类聚合物分散体可以通过多段聚合法制备,其中,以顺次的方式制备具有不同组成的两个或更多个聚合段。用于制备此类水性多段聚合物颗粒的聚合化技术是本领域所熟知的,例如美国专利第4,325,856、4,654,397和4,814,373号。可以通过形成主要的(甲基)丙烯酸类第一段聚合物并形成第二段聚合物来制备多段(甲基)丙烯酸类聚合物,所述主要的(甲基)丙烯酸类第一段聚合物的玻璃转化温度为-70至0℃,具体为-70至-7℃,所述第二段聚合物的玻璃转化温度至少为20℃,具体为20-150℃。所述第二段聚合物的重量可以是第一段聚合物的重量的10-25%,以聚合物干重计。本文所用“主要的(甲基)丙烯酸类第一段聚合物”指的是第一段聚合物含有大于50重量%的(甲基)丙烯酸类单体作为聚合化单元,以第一段聚合物的干重计。所述第一段聚合物的玻璃转化温度为-70至-7℃。

[0062] (甲基)丙烯酸类聚合物分散体的例子是HYDRHOLAC™ CL-1、PRIMAL™ST-89和PRIMAL™ SB-300乳液,它们都购自陶氏公司。

[0063] 在一些实施方式中,水性聚合物分散体包含聚氨酯分散体。可以通过多元醇,例如聚酯、聚碳酸酯或者聚醚二醇与过量的脂族二异氰酸酯以及离子或非离子型分散官能团和可任选的支化单体如三元醇的共聚化来制备合适的聚氨酯。在一个方法中,将聚氨酯预聚物分散在水中,通过与二胺的链增长来制备聚氨酯分散体。在另一个方法中,以高分子量在分散在水中的丙酮中制备聚氨酯,并通过去除丙酮来提供聚氨酯分散体。这些和其他方法如P.Pieterich的Aqueous Emulsion, Dispersion and Solutions of Polyurethanes; Synthesis and Properties (聚氨酯的水性乳液,分散体和溶液;合成与性质)(Progress

in Organic Coatings(有机涂料进展)9(1981)281-340)中所述。适合制备聚氨酯的脂族二异氰酸酯的例子包括1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯和ADI。

[0064] 聚氨酯的多元醇组分可以包括二羟基官能聚环氧烷,例如二羟基官能聚环氧乙烷(聚乙二醇)、二羟基官能聚环氧丙烷(聚丙二醇)、二羟基官能聚(环氧乙烷-共-环氧丙烷)或者二羟基官能聚环氧丁烷(聚丁二醇)。

[0065] 聚氨酯的多元醇组分可以包括聚(烷二醇亚烷基酯)甘醇(poly(alkylene alkanedioate)glycol),其可以通过常规酯化方法采用摩尔过量的上文所述的聚环氧烷和烷双酸制备。所述烷双酸可以具有4-12个碳原子。合适的烷双酸的例子是马来酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、2-甲基-1,6-己二酸、庚二酸、辛二酸和十二烷二酸。合适的聚(烷二醇亚烷基酯)甘醇的例子包括聚(己二酸己二醇酯)、聚(己二酸丁二醇酯)、聚(己二酸乙二醇酯)、聚(己二酸二甘醇酯)、聚(草酸己二醇酯)、聚(癸二酸乙二醇酯)中的一个或多个。

[0066] 聚氨酯的多元醇组分可以包括聚内酯多元醇。可以通过内酯单体与具有含活性氢基团的引发剂的反应来制备所述聚内酯多元醇。内酯单体的例子包括 δ -戊内酯、 ϵ -己内酯和 ϵ -甲基- ϵ -己内酯。具有含活性氢基团的引发剂的例子包括乙二醇、二甘醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇和三羟甲基丙烷中的一种或多种。

[0067] 聚氨酯的多元醇组分可以包括聚碳酸酯多元醇,其包括通过二醇(例如1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二甘醇、三甘醇和四甘醇)与碳酸二芳基酯类(例如碳酸二苯基酯)的反应得到的那些。

[0068] 聚氨酯分散体的玻璃转化温度小于40℃,具体为-70至40℃。聚氨酯分散体的重均分子量可以为10000-2000000g/摩尔,具体为15000-1000000g/摩尔,更具体为20000-1000000g/摩尔,通过凝胶渗透色谱法测得。

[0069] 干燥膜的形式的聚氨酯分散体能展现出1-40MPa的断裂拉伸强度,1-10MPa的100%模量,以及200-1200%的断裂伸长率,根据ASTM D2370-98(2010),“用于有机膜的拉伸性质的标准测试方法”测得。合适的聚氨酯分散体的一个例子是PRIMAL™粘合剂U-91,购自陶氏公司。

[0070] 在一些实施方式中,水性聚合物分散体包括(甲基)丙烯酸类聚合物/聚氨酯混合分散体。所述(甲基)丙烯酸类聚合物/聚氨酯混合分散体的玻璃转化温度可以小于40℃,具体为-70至40℃。

[0071] 在一些实施方式中,水性皮革涂料组合物包含(甲基)丙烯酸类聚合物分散体和聚氨酯分散体。所述涂料组合物可以包含10-90重量%的(甲基)丙烯酸类聚合物分散体与10-90重量%的聚氨酯分散体。因此,在一些实施方式中,所述水性皮革涂料组合物包含1-40重量%的可乳化多异氰酸酯;10-90重量%的(甲基)丙烯酸类聚合物分散体;以及10-90重量%的聚氨酯分散体。

[0072] 当水性聚合物分散体包含(甲基)丙烯酸类聚合物时,所述(甲基)丙烯酸类聚合物可以含有0.5-10重量%,具体为1-5重量%,更具体为2-3.5重量%的共聚化羧酸单体,其中所述羧酸单体是含有至少一个羧酸基团的烯键式不饱和单体,其包括例如(甲基)丙烯酸、衣康酸、马来酸以及酸酐例如马来酸酐。任选地,含共聚化羧酸单体的(甲基)丙烯酸类聚合物可以与过渡金属氧化物、过渡金属氢氧化物或者过渡金属碳酸盐结合,结合的pH小于9,具

体为pH为3-6,结合的量大于0.2当量,具体为大于0.5当量的过渡金属/当量的聚合物颗粒中的共聚化羧酸单体。锌、铝、锡、钨和锆的氧化物、氢氧化物以及碳酸盐具有低成本、低毒性,并且在干燥的涂层中具有淡的颜色。可以使用氧化锌。可以作为浆料的水溶液加入过渡金属氧化物、氢氧化物或碳酸盐,可任选地与额外的分散剂例如(甲基)丙烯酸的低分子量聚合物或共聚物一起加入。可以在聚合过程期间或者在聚合完成之后加入所述过渡金属氧化物、氢氧化物或碳酸盐。或者,可以以溶液的形式加入过渡金属,例如在形成(甲基)丙烯酸类聚合物分散体并将pH值调节到大于8之后加入碳酸锌铵溶液。

[0073] 水性皮革涂料组合物可以含有充水空穴颗粒的分散体,它可以为干燥的涂膜提供不透明性。充水空穴颗粒是这样的聚合物颗粒,其含有聚合物壳,在颗粒内包含至少一个内部空穴空间。任选地,可以通过至少一个通道将内部空穴与颗粒外部相连。本文所用术语“充水”指的是内部空穴含有水以及可任选的其他液体或者水性介质的水可溶性组分。充水空穴颗粒的密度类似于水性介质的密度。不同于充气空穴颗粒,充水空穴颗粒几乎不会或者不会倾向于浮到水性皮革处理组合物的顶部。充水空穴颗粒的平均颗粒直径可以是0.1-4微米,具体为0.3-2微米,更具体为0.4-1.2微米。充水空穴的体积可以占充水空穴颗粒的总体积的10-70体积%,具体为20-60体积%。聚合物壳可以是一层或多层的任意(甲基)丙烯酸类聚合物或者(甲基)丙烯酸类聚合物的组合,包括含共聚化苯乙烯和(甲基)丙烯酸酯单体的聚合物。可以通过多段顺次乳液聚合技术来生产充水空穴聚合物颗粒。充水空穴颗粒的玻璃转化温度可以是至少60℃,具体为60-120℃。充水空穴颗粒的聚合物外壳的玻璃转化温度可以是-50至-10℃。美国专利4,427,835;美国专利4,920,160;美国专利4,594,363;美国专利4,469,825;美国专利4,468,498;美国专利4,880,842;美国专利4,985,064;美国专利5,157,084;美国专利5,041,464;美国专利5,036,109;美国专利5,409,776;美国专利5,510,422以及美国专利6,139,961揭示了合适的充水空穴颗粒,其全文通过引用结合入本文。

[0074] 水性皮革涂料组合物可以包含硬的聚合物颗粒的水性分散体。硬的聚合物颗粒的玻璃转化温度为40-150℃。硬的聚合物颗粒的平均颗粒直径通常为10-500nm。水性皮革处理组合物中硬的聚合物颗粒的合适的量为5-30重量%,具体为10-25重量%,以水性聚合物分散体和硬的聚合物颗粒的总干重计。

[0075] 涂料组合物可以包含消光剂。消光剂可以包含无机消光剂(例如,氧化硅,具体为二氧化硅)和/或有机消光剂(例如聚合消光剂)。聚合消光剂可以包括(甲基)丙烯酸类聚合物、聚氨酯、聚硅氧烷或者包含一种或多种前述消光剂的组合。消光剂的存在量可以是1-30重量%,具体为5-20重量%,以可乳化多异氰酸酯、水性聚合物分散体和消光剂的总干重计。

[0076] 水性皮革涂料组合物可以包含辅助剂,例如以下的一种或多种:流动添加剂;链转移剂;增链剂;流平剂;起泡剂,例如以下的一种或多种:空气、二氧化碳、氮气、氩气和氦气;分散剂;增稠剂;阻燃剂;颜料;抗静电剂;强化纤维;防腐剂;杀生物剂;酸清除剂;聚结剂;缓冲剂;中和剂;增稠剂;保湿剂;润湿剂;杀生物剂;增塑剂;抗泡沫剂;着色剂;粘土;溶剂,例如异丙醇或甲氧基丙醇;抗粘辅助剂,例如淀粉、酪蛋白和蜡;酶;流变改性剂;杀生物剂;防霉剂;湿润剂;聚结剂;碳氟化合物;硅油;蛋白质;以及抗氧化剂。添加剂可以包括碳酸钙、二氧化硅和碳颗粒中的一种或多种。在一些实施方式中,水性皮革涂料组合物包括选自消光剂、颜料、流动控制剂、增稠剂、抗粘剂及其组合的辅助剂。

[0077] 优选地,虽然具有异氰酸酯与水的预期反应活性,但是水性皮革涂料组合物具有良好的稳定性。通过抗粘度的增加、抗固体组分从水相的分离和沉淀、以及抗胶凝性,证实了稳定性。在一些实施方式中,水性皮革涂料组合物在23℃老化2周之后,其在23℃的福特4粘度(Ford 4 viscosity)可以小于或等于50秒,具体小于或等于40秒,更具体小于或等于30秒。除了抗粘度的增加,水性皮革涂料组合物展现出抗胶凝性。当测量底涂层时,通过将新鲜制备的涂料组合物通过100-200目过滤器,更具体为150目过滤器,来测量抗胶凝性。对于顶涂层,在23℃老化2周之后,通过将新鲜制备的涂料组合物通过200目过滤器,随后将相同的涂料组合物再次通过200目过滤器,来测量抗胶凝性。当水性皮革涂料组合物进行如上所述的过滤时,在过滤器上不存在明显的凝胶、粗粒或外壳,证实了抗胶凝性。

[0078] 一种对皮革进行涂覆的方法,该方法包括向皮革施涂水性皮革涂料组合物,并使得施涂的水性皮革涂料组合物干燥以形成涂层;所述水性皮革涂料组合物包含:1-40重量%的可乳化多异氰酸酯以及60-99重量%的水性聚合物分散体;所述可乳化多异氰酸酯包含化学式(1)的异氰脲酸酯与乳化剂的反应产物,并且所述可乳化多异氰酸酯的平均异氰酸酯官能度为2-4.5;所述水性聚合物分散体的 T_g 为-70至40℃,并且选自:(甲基)丙烯酸类聚合物分散体、聚氨酯分散体、(甲基)丙烯酸类聚合物/聚氨酯混合分散体以及包含一个或多个选自前述水性聚合物分散体的组合;其中,所有的重量%是基于干重的,并且是基于可乳化多异氰酸酯和水性聚合物分散体的总干重量的。所述涂层可以是底涂层、顶涂层或者依次两者都有。可以在即将使用前,通过将可乳化多异氰酸酯、水性聚合物分散体以及任意其他的添加剂或辅助剂与水混合,来生产水性皮革涂料组合物。所有上文所述的水性皮革组合物的变化同样适用于组合物的制备方法。

[0079] 可以通过本领域已知的任意方法用水性皮革涂料组合物施涂皮革。施涂水性皮革涂料组合物的合适的方法包括常规涂料施涂方法,例如幕式淋涂、刷涂、辊涂,以及喷涂法例如空气雾化喷雾、空气辅助喷涂、无空气喷涂、高体积低压喷涂和空气辅助的无空气喷涂。水性皮革处理组合物的典型施涂速率范围为2.0-100克干重/平方米(g/m^2)。施涂到基材的涂料组合物通常是干燥的,或者在20-100℃的温度范围内干燥,以在皮革基材的至少一个表面上提供具有水性皮革涂料组合物的干燥涂层的经涂覆的皮革基材。在基材上沉积之后,水性皮革涂料组合物可以在0-100℃,具体为20-90℃下干燥并固化,持续30秒至10天,这取决于干燥温度。取决于例如涂料组合物的具体组分、涂料量以及皮革类型,干燥和固化方法可以不同。干燥和固化方法的例子包括室温下的空气干燥,在例如85℃下的热空气干燥,以及红外加热。

[0080] 可以将水性皮革涂料组合物直接施涂到皮革基材上,或者间接施涂到底漆层上。所述底漆可以是包括(甲基)丙烯酸类聚合物、聚氨酯、聚丙烯腈、聚丁二烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙酸乙烯酯或其组合的常规底漆。施涂底漆层可以改善光滑度和/或外观的一致性。可以以1-100 g/m^2 的干燥量施涂底漆层。

[0081] 可以用水性皮革涂料组合物施涂皮革或皮革状基材,例如天然皮革、人工皮革、合成皮革和乙烯基皮革。皮革状基材的例子包括聚氨酯、聚氯乙烯、聚烯烃和聚酰胺。类似地,可以用涂料组合物施涂来自例如牛皮、羊皮、山羊皮、猪皮、马皮、袋鼠皮、鹿皮、鳄鱼皮或蛇皮的天然皮。可以用涂料组合物施涂诸如矿物质鞣革或植物鞣革,包括全粒坯革、磨光或修正粒面革和分层皮革,可以用或者不用浸渍树脂混合物进行预处理,可以施涂或者不施涂

后续涂料。在用水性皮革处理组合物涂覆前,皮革可以接收光滑或毛细胞压纹,以提供用于涂覆的平坦表面或者降低磨光或分层皮革的孔隙率。

[0082] 可以通过本领域已知的任意方法用水性皮革涂料组合物施涂皮革,以形成经涂覆的皮革制品。可以通过如下方法形成经涂覆的皮革制品,所述方法包括:向皮革施涂水性皮革涂料组合物;并使得所述水性皮革涂料组合物干燥以形成涂层。所有上文所述的水性皮革涂料组合物的变化同样适用于包含该涂料的经涂覆的皮革制品。

[0083] 可以用压纹工艺,例如液压板压纹工艺或者辊压纹工艺对经涂覆的皮革制品进行压纹。在压纹过程中,将经涂覆的皮革制品的经涂覆表面与雕刻表面接触,将雕刻板的图案转移到经涂覆的皮革制品。在液压板压纹工艺中,雕刻表面是具有雕刻图案的钢板,其在温度和压力的条件下与经涂覆的皮革制品的经涂覆的表面接触。采用液压板压纹的典型压纹条件为0.5-7秒的接触时间;80-130℃的温度;以及20-40MPa(200-400巴)的压力。在辊压纹工艺中,雕刻表面是辊表面上具有雕刻图案的钢辊,其在温度和压力的条件下与经涂覆的皮革制品的经涂覆的表面接触。采用辊压纹的典型压纹条件为80-130℃的温度;小于或等于80MPa(约800巴)的压力;以及3-10米/分钟的辊速度。在压纹步骤之后,可以对经压纹和涂覆的皮革制品进行研磨或刮软,以部分恢复经涂覆的皮革制品的原始厚度或柔软度。

[0084] 经涂覆的皮革制品可以被进一步加工成各种产品。例子包括建筑结构的内部;车辆的内部,例如座位、头靠、扶手、方向盘组件,门内部和天花板内部;家具物件,例如沙发、客厅座椅、餐厅座椅和桌子;鞋类,例如靴子、无带女鞋、商务鞋、运动鞋和硬质鞋;包类,例如学生书包、手提包、肩背包、小袋、波士顿式手提包和背包;衣物类,例如裙子、大衣、裤子、夹克衫、骑行装、滑雪服、手套、帽子;装饰品,例如钱包、皮带、表带、袖珍笔记本、马具和书皮;手工艺品的原材料。产品可以通过如下方法制备:通过切割并缝合产品或者使产品成形然后施涂涂料,或者对产品进行涂覆然后成形或者切割并缝合产品。

[0085] 术语“一个”和“一种”并不表示数量的限制,而是表示存在至少一个所述项目。术语“或”表示“和/或”。开放式过渡语“包括”包括了中间过渡语“基本由……构成”以及封闭式过渡语“由……构成”。使用这三个过渡语中的一种的权利要求,或者使用其他过渡语例如“包含”或“包括”,可以用其他过渡语撰写,除非技术或内容清楚地排除了这种情况。本文中对数值范围的引用仅仅是一种速记方法,单独表示落在该范围内的各个独立的值,除非另有说明,各个独立的值包括在说明书范围内,如同它们被单独引用。所有范围的端点包括在范围内,并且可以独立地组合。

[0086] “组合”包括掺混物、混合物、合金以及反应产物等。此外,术语“第一”、“第二”等不表示任何顺序、数量或重要程度,仅用来将一种元素与另一种进行区分。本文所用术语“一”、“一个”、“这个”不表示数量的限制,应解释为涵盖单数和复数,除非另有说明或者清楚指出相反。本文使用的后缀“(s)”表示包括所修饰术语的单数和复数,因此包括一个或多个的该术语(例如,膜包括一个或多个膜)。整个说明书中提及的“一个实施方式”、“另一个实施方式”、“实施方式”、“一些实施方式”等,表示结合实施方式描述的特定元素(例如,特征、结构和/或性质)包含在本文所述的至少一个实施方式中,并且可以存在于也可以不存在于其他实施方式中。此外,应理解的是,可以任意合适的方式将所述元素结合在各种实施方式中。

[0087] 本文所用术语“水性聚合物分散体”指的是聚合物在水中的分散体。当提供了水性

聚合物分散体的性质时,例如 T_g 、羟基数或者存在或不存在羟基基团时,所述性质适用于干燥聚合物。

[0088] 本文中所用术语“(甲基)丙烯酸类”指的是丙烯酸类和甲基丙烯酸类;术语“(甲基)丙烯酸酯”指的是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯;术语“(甲基)丙烯酰胺”指的是丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

[0089] 本文所使用的术语“玻璃转化温度”或“ T_g ”指的是在该温度或该温度以上时玻璃态的聚合物将发生聚合物链的链段运动的温度。聚合物的玻璃转化温度可使用福克斯公式估算;[美国物理协会公报(Bulletin of the American Physical Society)],1,3,第123页(1956),如下式:

$$[0090] \quad \frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g(1)}} + \frac{w_2}{T_{g(2)}}$$

[0091] 对于共聚物, w_1 和 w_2 表示两种共聚单体的重量分数, $T_{g(1)}$ 和 $T_{g(2)}$ 表示两种相应的均聚物的玻璃化转变温度,单位为开尔文。对于包含三种或更多种单体的聚合物,添加另外的项($w_n/T_{g(n)}$)。聚合物相的 T_g 还可以采用均聚物的玻璃转化温度的适当值来计算,其可以通过例如J.Brandrup和E.H.Immergut编撰的“Polymer Handbook (聚合物手册)” (Interscience Publishers)中得到。本文所记录的(甲基)丙烯酸类聚合物的 T_g 值是使用福克斯公式计算的。本文所记录的聚氨酯的 T_g 值是采用差示扫描量热法测得的。

实施例

[0092] 采用福特#4杯子,根据ASTM D4212-10,利用浸入型粘度杯的粘度标准测试方法测得福特4粘度。

[0093] 通过如下方法测量干增重:首先在精确度为0.01克的天秤上称量1平方英尺(ft^2)的Duralar增重卡的自重,同时在皮革和Duralar卡上喷涂涂饰,使皮革和Duralar卡在185°F干燥2小时,称量干燥的Duralar卡以确定每平方英尺上的干增重的重量。

[0094] 根据ASTM D2370-98(2010),“Standard Test Method for Tensile Properties of Organic Films (有机膜的拉伸性质的标准测试方法)”来测量拉伸性质。

[0095] 采用光泽计(美国BYK加德纳公司,MICRO-TRI-GLOSS光泽计,目录号4520)测量光泽度。在涂覆的皮革上和涂覆的卡(Leneta Form 1B卡)上都进行光泽度测量。当使用的是皮革时,记录干增重,单位为 g/ft^2 。当使用的是卡时,用伯德棒施涂3密耳的湿膜,然后使得湿膜在185°C干燥5分钟,来制备涂膜。

[0096] 通过测量L和 ΔE 来确定颜色性质。采用分光光度计(美国Xrite公司,型号XRITE 8400,XRITE COLOR MASTER CM-2)测量L和 ΔE 。在D65/10°观察者条件下,获得包括光谱分量的反射率数据。

[0097] 根据ASTM D6182-00(2010),“用于精整皮革的挠性和粘合性的标准测试方法”,通过将测试试样在所列举的循环次数和温度下重复弯折,来测量巴利挠性(Bally flexibility)。具体来说,将4cm x 6.7cm的精整坯革样品附着到巴利挠度仪(德国斯图加特奥托斯皮赫特公司(Otto Specht, Stuttgart, Germany),型号2397)上,并在环境温度下进行100000次弯折循环。在弯折之后,采用立体镜(以45倍放大倍数)评价皮革,以确定精整的损坏(裂纹或白色裂痕)。

[0098] 采用思恰普特种机械有限公司 (Schap Specialty Machine, Inc) 制造的学振形 (Gakushin) 测试单元来确定耐摩擦性。测试方法如下:将磨砂布 (#6粗麻布) 固定到压盘上, 在一头固定皮革带, 两者相互接触, 使得皮革上的1千克 (kg) 的总头重就位, 激活测试, 将压盘以30次循环/分钟的速率来回移动, 以施加1kg的压力使得粗麻布在皮革样品表面上摩擦, 当皮革涂层被磨损至能够看见黄褐色或者20000次循环的程度, 无论哪种情况先发生, 完成测试。

[0099] 根据ASTM D 5053-03 (2009), “用于皮革脱色的颜色牢固度的标准测试方法”, 确定摩擦牢固度, 包括干和湿的摩擦牢固度。对于湿摩擦牢固度, 采用摩擦牢固度测试器 (萨特工作鞋技术中心 (Satra Footware Technology Center), 型号STM421) 进行湿摩擦牢固度。从精整的坯革移除11.5cm x 3.5cm的样品。为了确定顶涂皮革的精整牢固度, 用水浸透1.5cm x 1.5cm的毡摩擦垫, 并置于设备摩擦头上 (摩擦头的总重为1kg)。为了完成测试, 将皮革样品插入摩擦牢固度测试器中, 额外拉伸10%, 将水浸透的毡垫施加到精整表面上, 并完成300次摩擦循环。目测评价精整的破坏, 并通过与对照毡垫 (未使用的毡垫) 进行比较, 来目测评价用于测试的毡垫的颜料转移。使用灰阶图来评估毡垫之间的颜色差异。对于干摩擦牢固度, 采用摩擦牢固度测试器 (萨特工作鞋技术中心 (Satra Footware Technology Center), 型号STM421) 进行干摩擦牢固度。从精整的坯革移除11.5cm x 3.5cm的样品。为了确定顶涂皮革的干摩擦牢固度, 将1.5cm x 1.5cm的干燥毡摩擦垫置于设备摩擦头上 (摩擦头的总重为1kg)。为了完成测试, 将皮革样品插入摩擦牢固度测试器中, 额外拉伸10%, 将毡垫施加到精整表面上, 并完成500次摩擦循环。评价精整的表面光泽度增加, 并使用灰阶图评价毡垫的颜料转移。

[0100] 根据DIN EN ISO 105-E04确定碱性汗液的摩擦牢固度。

[0101] 通过确定触摸涂层的粘性感觉如何, 并且对于皮革的情况下, 当皮革涂层面对面折叠并用手指按压在一起时, 来定性地确定粘性。当试图分开两个表面时, 通过判定它们之间的粘着量来评估粘性。

[0102] 用于表5和8的涂料组合物的组分如表1所述。

[0103]

表 1	
组分	说明
XL DI	AQUADERM® XL DI, 购自兰克思公司(Lanxess)的 80%固体的基于可水乳化的 HDI 的交联剂。
AD-1	HYDRHOLACT™ AD-1, 购自陶氏公司的 23%固体的水性分散体, 其含有无机消光剂和 T _g 为-43°C 的丙烯酸类聚合物。
U-91	PRIMAL™ Binder U-91, 购自陶氏公司的 40%固体脂族聚氨酯分散体, 其 T _g 为-55°C; 干燥膜性质: 拉伸断裂强度为 5500 psi (37.9 MPa), 断裂伸长率为

[0104]

	840%, 100%模量为 870 psi (6.0 MPa), 韧性为 20,200 英寸-磅/立方英寸 ³ , 根据 ASTM D2370-98(2010)测量。
SB-300	PRIMAL™ SB-300 乳液, 购自陶氏公司的自交联丙烯酸类聚合物分散体, 其 T _g 为-40°C。
Fluid H	AQUADERM® Fluid H, 购自兰克思公司的聚硅氧烷/聚醚共聚物流动控制剂。
Black BN	EUDERM® BN, 购自兰克思公司的颜料分散体, 其含有 26%的碳和丙烯酸类粘合剂。
2229	ROSILK™ 2229, 购自陶氏公司的 60%的固体硅酮分散体。
RM-1020	ACRYSOL™ RM-1020, 购自陶氏公司的 20%的固体非离子型聚氨酯缔合性增稠剂。
Nappa Soft S	EUDERM® Nappa Soft S, 购自兰克思公司的 23%固体软抗粘性剂和填料。
Dull HE-6	PRIMAL™ Dull HE-6, 购自陶氏公司的基于不形成膜的二氧化硅的消光剂。

[0105] 实施例1:ADI三聚体组合物

[0106] 用于实施例2-5的ADI三聚体的组成如表2所示,其中当量重量(EW)是重均分子量(MW)/官能度,并且所示的数值没有反映加入的30%的乙酸丁酯。

[0107]

表 2					
ADI 异氰脲 酸酯	%组成	官能度	Mw (g/ 摩尔)	EW (g/ 摩尔)	% NCO
1	48.6	3	583	194	21.6
2	22.9	4	971	243	17.3
3	12.5	5	1360	272	15.5
4	6.0	6	1748	291	14.4

[0108]

5+	9.1	7	≥2134	≥305	≤13.8
平均值	99.1	3.78	885	234	17.9

[0109] 实施例2:可乳化ADI三聚体1的合成

[0110] 将50g的ADI三聚体(70%的乙酸丁酯溶液)和6.2g的MPEG(MW为553g/摩尔)加入到干燥的玻璃罐中。溶液彻底混合加热至80℃,持续6小时。ATR-FTIR用于监测2250cm⁻¹处的NCO峰,以确认反应进行完全。产物包含15%的MPEG。结果见表3。

[0111] 实施例3:可乳化ADI三聚体2的合成

[0112] 将50g的ADI三聚体(70%的乙酸丁酯溶液)和6.2g的MPEG(MW为782g/摩尔)加入到干燥的玻璃罐中。溶液彻底混合加热至80℃,持续6小时。ATR-FTIR用于监测2250cm⁻¹处的NCO峰,以确认反应进行完全。产物包含15%的MPEG。结果见表3。

[0113] 实施例4:可乳化ADI三聚体3的合成

[0114] 将50g的ADI三聚体(70%的乙酸丁酯溶液)和11.4g的MPEG(MW为782g/摩尔)加入到干燥的玻璃罐中。溶液彻底混合加热至80℃,持续6小时。ATR-FTIR用于监测2250cm⁻¹处的NCO峰,以确认反应进行完全。产物包含25%的MPEG。结果见表3。

[0115]

表 3			
可乳化 ADI 三聚体	1	2	3
MPEG 的 MW (g/摩尔)	553	782	782
目标%MPEG	15	15	25
目标%NCO, 无溶剂	14.1	14.5	12.1
目标%NCO, 有溶剂	10.4	10.6	9.2
官能度	3.5	3.6	3.4
固体百分比	73.3	73.3	75.7

[0116] 表3显示可乳化ADI三聚体所得到的官能度为3.4-3.6,固体百分比为73.3-75.7%。

[0117] 实施例5-7和比较例8:有颜料的顶涂料组合物的制备

[0118] 用可乳化ADI三聚体1-3制备涂料组合物,并与用AQUADERM® XL DI多异氰酸酯(市售可得的基于HDI的可乳化多异氰酸酯,本文称作“XL DI”)制备的涂料组合物进行比较。组成如表4所述。通过如下方法制备组合物:将水和其他组分以表4所示的量混合在一起,以形成预混合物,其福特4粘度为21秒。然后向202.4g的预混合物中加入多异氰酸酯(17.6g),得到220.0g的涂料组合物。

[0119]

表 4		
组分	量 (每百份重量)	量 (g)
水	20	200
Fluid H	1	10
Black BN	3	30
U-91	20	200
AD-1	40	400
2229	7	70
RM-1020	1	10
预混合物总计	92	202.4
多异氰酸酯	8	17.6
总计	100	222.0

[0120] 使用可乳化ADI三聚体1-3和XL DI多异氰酸酯的涂料组合物的性质如表5所示。为了确定 ΔE , 将比较例8的涂料用作参比涂料。

[0121]

表 5				
	实施例 5	实施例 6	实施例 7	比较例 8
多异氰酸酯	ADI 三聚体 1	ADI 三聚体 2	ADI 三聚体 3	XL DI XL DI

[0122]

性质				
45 分钟之后的福特 4 粘度 (秒)	32.0	30.5	32.0	23.5
2 周之后的福特 4 粘度 (秒)	39.0	38.9	30.0	固体
皮革的干增重(g/ft ²)	1.6	1.8	1.9	1.6
60°光泽度	1.9	1.7	2.4	2.1
85°光泽度	2.0	2.1	3.2	2.8
颜色 L 值	23.03	23.03	23.56	23.27
色差Δ E	0.05	0.25	0.29	—
粘性	轻度	轻度	中等	轻度
巴利挠性, 23°C, 100,000 次循环	合格	合格 /1 个微裂纹	合格	合格
冷巴利挠性, -10°C, 30,000 次循环	合格/一个 非常小的 顶涂层裂 纹	合格/一些 非常小的顶 涂层裂纹	合格/一个 非常小的顶 涂层裂纹	合格
学振形摩擦 (平均 3)	2176	2961	2846	2086

[0123] 表5的结果显示含有可乳化ADI三聚体1-3(实施例5-7)的涂料组合物在两周之后几乎不显示出粘度的增加。当通过细目过滤器时,这些涂料组合物非常透明,这表明几乎没有凝胶形成。相反,含有XL DI(比较例8)的涂料组合物隔夜之后开始胶凝,在两周内固化。从这些数据清楚地看出含有可乳化ADI三聚体的组合物相比于含有XL DI的涂料组合物具有长得多的储存寿命。表5还显示实施例5-7的涂料的耐磨性高于比较例8的涂料的耐磨性。与比较例8相反,实施例5-7能够实现大于至少2100的平均学振形摩擦值。具体地,实施例6和7的学振形摩擦值分别为2961和2846,远高于比较例8的耐磨性,它的学振形摩擦值为

2086。这些结果显示在涂料组合物中使用本发明的可乳化ADI三聚体相比于XL DI,改善了所得涂料的耐磨性。在所有例子中的巴利挠性性能都是可接受的。

[0124] 实施例9-11和比较例12:无颜料的顶涂料的制备

[0125] 采用与表5中的实施例5-7和比较例8的相同组分制备实施例9-11和比较例12的涂料组合物,不同之处在于未加入颜料Black BN。涂料组合物的性质如表6所示。

[0126]

表 6				
	实施例 9	实施例 10	实施例 11	比较例 12
多异氰酸酯	ADI 三聚体 1	ADI 三聚体 2	ADI 三聚体 3	XL DI
性质				
皮革的干增重(g/ft ²)	1.5	1.5	1.9	1.5
60°光泽度	2.0	1.4	1.7	1.7
85°光泽度	2.9	1.7	1.7	1.7
颜色 L 值	24.46	24.16	24.52	24.28
颜色 Δ E	0.20	0.17	0.27	Ref.
粘性	无差异, 全部都是轻度的。			
巴利挠性, 23°C, 100,000 次循环	合格, 具有 痕量的细裂 纹	合格, 具有 痕量的细裂 纹	合格, 具有 痕量的细裂 纹	合格
冷巴利挠性, -10°C, 30,000 次循环	合格, 具有 痕量的细裂 纹	合格, 具有 中等细裂纹	合格, 具有 中等细裂纹	合格, 具有 痕量的细裂 纹
平均学振形摩擦	3300	2867	4150	2230
初期湿摩擦	没有损坏或者颜色转移。			
碱性汗液摩擦	合格, 可接受的损坏或者颜色转移。			
气体摩擦	没有损坏或颜色转移, 所有情况都略微变白。			

[0127] 表6显示实施例9-11的涂料的耐磨性高于比较例12的涂料的耐磨性。与比较例12相反,实施例9-11能够实现大于至少2800的平均学振形摩擦值。具体地,实施例9-11的平均学振形摩擦值分别为3300、2867和4150,全都远高于比较例12,它的学振形摩擦值为2230。这些结果显示在涂料组合物中使用本发明的可乳化ADI三聚体相比于XL DI,改善了所得涂料的耐磨性。

[0128] 实施例13-15和比较例16:有颜料的底涂料组合物的制备

[0129] 采用表7所列组分制备标准底涂料组合物。组合物使用PRIMAL™ SB-300(自交联成膜剂)作为水性聚合物分散体。底涂料中使用SB-300的原因是交联阻止了在高温高压下对皮革进行压纹时的切穿,同时提供了良好的印刷保留性。SB-300的使用通常限于不含基于HDI的多异氰酸酯交联剂(例如XL DI)的组合物,因为它催化了异氰酸酯基团的反应,并导致数小时内的快速胶凝。

[0130]

表 7		
组分	量 (每百份重量)	量 (g)
水	12	240
Nappa Soft S	10	200
Dull HE-6	13	260
SB-300	45	900
Black BN	15	300
2229	2	40
总计	97	1940

[0131] 向表7的组合物中后加入ACRYSOL RM-1020,将福特4粘度增加至约34秒。所得混合物过滤通过层粗棉布,并分成4当量450g等分。然后将所述等分与可乳化ADI三聚体1-3(实施例13-15)和XL DI(比较例16)混合。结果示于表8。

[0132]

表 8				
	实施例 13	实施例 14	实施例 15	比较例 16
	ADI 三聚体	ADI 三聚体	ADI 三聚体	
多异氰酸酯类型	1	2	3	XL DI
多异氰酸酯的量 (g)	13.5	13.5	13.5	13.5
表 8 的预混合物 (g)	450	450	450	450

[0133]

总计 (g)	463.5	463.5	463.5	463.5
性质				
福特 1 粘度, 初始(秒)	33	34	27	32
福特 4 粘度, 1 小时 (秒)	41	35	23	51
福特 4 粘度, 过夜(秒)	40	31	25	凝胶的
光泽度 60/85, 卡, 初 始值	3.2/9.5	3.3/9.6	3.4/10.1	3.8/8.8
光泽度 60/85, 卡, 湿 液体过夜储存之后	3.9/11.4	3.7/11.1	4.0/11.9	凝胶的

[0134] 从表8可以看出,包含XL DI的比较例16的底涂料组合物是不稳定的。该组合物在过夜后快速积累粘性和胶凝。相反,包含可乳化ADI三聚体1、2和3的实施例13-15的底涂料组合物是明显更为稳定的。仅观察到最小化的粘度变化,即使是在24小时之后。因此,相对于包含XL DI的底涂料组合物,包含可乳化ADI三聚体的底涂料组合物使得稳定性和适用期得到了明显的改善。

[0135] 实施例17:用实施例13-15和比较例16的底涂料组合物涂覆皮革

[0136] 以14.5-15.0g/ft²的湿增重水平,将实施例13-15和比较例16的底涂料组合物喷涂到高度磨光黄褐色皮革上,在185°F干燥10分钟,置于环境温度(23°C)下,以444PSI使用Devon板压纹,停留3秒。在放置1小时之后和过夜放置后完成压纹。所有的压纹涂层展现出相似的印刷保留性,切穿、分辨率、板粘着以及粘性。底涂料组合物中的可乳化ADI三聚体的较慢反应性没有负面影响。

[0137] 虽然参照示例性实施方式描述了本发明,但本领域技术人员应理解,可在不背离本发明范围的情况下作出各种改变并用其等同形式替代。此外,根据本发明的指导,可以进行许多改进以适应特定情况或材料,而不背离本发明的基本范围。因此,本发明并不局限于考虑实施本发明的最佳模式的特定实施方式,而是包括落在所附权利要求范围内的所有实施方式。