



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117702500 A

(43) 申请公布日 2024.03.15

(21) 申请号 202211097172.6

(22) 申请日 2022.09.08

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司  
地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72) 发明人 张忠楷 王栋梁 孙镇 陈春毅  
徐航宇

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

专利代理师 肖威 林柏楠

(51) Int. Cl.

D06N 3/14 (2006.01)

D06N 3/00 (2006.01)

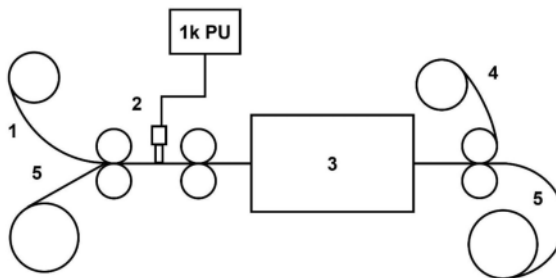
权利要求书4页 说明书21页 附图2页

(54) 发明名称

无溶剂贝斯及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种无溶剂贝斯及其制备方法，所述贝斯包括基层和聚氨酯层，优选由基层和聚氨酯层组成。该贝斯可用于由下游厂家生产合成革。下游厂家只需直接在其上施加粘合剂，然后再施加面层，就可以获得成品合成革。因此，避免了下游厂家的长烘道、低压混合机和技术人员培训等投资成本。此外，该合成革的性能与现有技术的由在未完全固化的PU层上直接施加面层(其中任选施加粘合剂)的方法获得的合成革相比，具有相当或者甚至更好的性能。此外，本发明的无溶剂贝斯可以卷绕而不发生粘连，并且储存稳定，因此可以长途运输或长期储存。



1. 一种无溶剂贝斯,所述贝斯包括基底层和聚氨酯层,优选由基底层和聚氨酯层组成。
2. 根据权利要求1所述的贝斯,其中所述聚氨酯层由1K聚氨酯体系或2K聚氨酯体系形成。
3. 根据权利要求2所述的贝斯,其中所述1K聚氨酯体系含有至少一种异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物作为树脂组分,并通过NCO基团与来自填料结晶水或周围环境的湿气的反应而固化。
4. 根据权利要求3所述的贝斯,其中所述异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物通过使多元醇或多元醇混合物与化学计量过量的二-或多异氰酸酯反应而获得。
5. 根据权利要求4所述的贝斯,其中所述多元醇为聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇或其混合物,优选为聚醚多元醇或其混合物,更优选为如下聚醚多元醇的混合物:
  - (i) 聚丙二醇,其具有100-10,000g/mol,优选1000-6000g/mol,更优选1000-4000g/mol,最优选1500-2500g/mol的平均分子量;5-100mg KOH/g,优选10-80mg KOH/g,更优选40-70mg KOH/g,最优选50-60mg KOH/g的羟基值;和
  - (ii) 聚氧化乙烯,其具有100-10,000g/mol,优选1000-6000g/mol,更优选2000-5000g/mol,最优选3000-4000g/mol的平均分子量;5-100mg KOH/g,优选10-60mg KOH/g,更优选15-50mg KOH/g,最优选25-35mg KOH/g的羟基值,其使用丙二醇作为起始剂制备。
  - (iii) 聚四氢呋喃(PTHF),其具有600-5000g/mol,优选800-4000g/mol,更优选1000-3500g/mol,最优选1500-3000g/mol的平均分子量;10-100mg KOH/g,优选30-80mg KOH/g,更优选40-70mg KOH/g,最优选45-65mg KOH/g的羟基值,其是伯羟基封端的。
6. 根据权利要求4或5所述的贝斯,其中所述二-或多异氰酸酯为脂族、脂环族或芳族二-或多异氰酸酯,优选为芳族二-或多异氰酸酯,更优选为4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,2'-MDI)、2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、萘二异氰酸酯(NDI)或其混合物。
7. 根据权利要求2所述的贝斯,其中所述2K聚氨酯体系包含单独包装的异氰酸酯组分(a)和多元醇组分(b)。
8. 根据权利要求7所述的贝斯,其中所述多元醇为聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇或其混合物,优选为聚醚多元醇或其混合物,更优选为如下聚醚多元醇的混合物:
  - (i) 聚氧化乙烯,其具有100-10,000g/mol,优选1000-8000g/mol,更优选2000-6000g/mol,最优选3000-4000g/mol的平均分子量;5-100mg KOH/g,优选10-60mg KOH/g,更优选15-50mg KOH/g,最优选25-35mg KOH/g的羟基值,其使用丙二醇作为起始剂制备;
  - (ii) 伯羟基封端的聚醚多元醇,其具有100-10,000g/mol,优选1000-8000g/mol,更优选3000-6000g/mol,最优选4000-5000g/mol的平均分子量;5-100mg KOH/g,优选10-70mg KOH/g,更优选25-50mg KOH/g,最优选30-40mg KOH/g的羟基值。
  - (iii) 聚四氢呋喃(PTHF),其具有100-5000g/mol,优选400-4000g/mol,更优选600-2500g/mol,最优选700-1500g/mol的平均分子量;20-200mg KOH/g,优选50-160mg KOH/g,更优选80-140mg KOH/g,最优选100-120mg KOH/g的羟基值,其是伯羟基封端的。
9. 根据权利要求7或8所述的贝斯,其中所述二-或多异氰酸酯为脂族、脂环族或芳族二-或多异氰酸酯,优选为芳族二-或多异氰酸酯,更优选为4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,2'-MDI)、2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)、

甲苯二异氰酸酯(TDI)、萘二异氰酸酯(NDI)或其混合物。

10. 根据权利要求1-8中任一项所述的贝斯,其中所述聚氨酯层是发泡的或未发泡的,优选是发泡的。

11. 根据权利要求1-10中任一项所述的贝斯,其中所述聚氨酯层是完全固化的。

12. 一种无溶剂贝斯,所述贝斯由包括如下步骤的方法制备:

1a) 提供基底层,

2a) 在基底层上施加聚氨酯体系组分,

3a) 固化所述聚氨酯体系组分以形成聚氨酯层,或者

所述贝斯由包括如下步骤的方法制备:

1b) 提供剥离层;

2b) 在剥离层上施加聚氨酯体系组分,

3b) 对聚氨酯体系组分进行预固化,

4b) 在预固化的聚氨酯体系组分上施加基底层,

5b) 后固化所述聚氨酯体系组分以形成聚氨酯层,

6b) 将剥离层与聚氨酯层分离。

13. 根据权利要求12所述的贝斯,其中所述聚氨酯层由1K聚氨酯体系或2K聚氨酯体系形成。

14. 根据权利要求13所述的贝斯,其中所述1K聚氨酯体系含有至少一种异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物作为树脂组分,并通过NCO基团与来自填料结晶水或周围环境的湿气的反应而固化。

15. 根据权利要求14所述的贝斯,其中所述异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物通过使多元醇或多元醇混合物与化学计量过量的二-或多异氰酸酯反应而获得。

16. 根据权利要求15所述的贝斯,其中所述多元醇为聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇或其混合物,优选为聚醚多元醇或其混合物,更优选为如下聚醚多元醇的混合物:

(i) 聚丙二醇,其具有100-10,000g/mol,优选1000-6000g/mol,更优选1000-4000g/mol,最优选1500-2500g/mol的平均分子量;5-100mg KOH/g,优选10-80mg KOH/g,更优选40-70mg KOH/g,最优选50-60mg KOH/g的羟基值;和

(ii) 聚氧化乙烯,其具有100-10,000g/mol,优选1000-6000g/mol,更优选2000-5000g/mol,最优选3000-4000g/mol的平均分子量;5-100mg KOH/g,优选10-60mg KOH/g,更优选15-50mg KOH/g,最优选25-35mg KOH/g的羟基值,其使用丙二醇作为起始剂制备。

(iii) 聚四氢呋喃(PTHF),其具有600-5000g/mol,优选800-4000g/mol,更优选1000-3500g/mol,最优选1500-3000g/mol的平均分子量;10-100mg KOH/g,优选30-80mg KOH/g,更优选40-70mg KOH/g,最优选45-65mg KOH/g的羟基值,其是伯羟基封端的。

17. 根据权利要求15或16所述的贝斯,其中所述二-或多异氰酸酯为脂族、脂环族或芳族二-或多异氰酸酯,优选为芳族二-或多异氰酸酯,更优选为4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,2'-MDI)、2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、萘二异氰酸酯(NDI)或其混合物。

18. 根据权利要求13所述的贝斯,其中所述2K聚氨酯体系包含单独包装的异氰酸酯组分(a)和多元醇组分(b)。

19. 根据权利要求18所述的贝斯,其中所述多元醇为聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇或其混合物,优选为聚醚多元醇或其混合物,更优选为如下聚醚多元醇的混合物:

(i) 聚氧化乙烯,其具有100-10,000g/mol,优选1000-8000g/mol,更优选2000-6000g/mol,最优选3000-4000g/mol的平均分子量;5-100mg KOH/g,优选10-60mg KOH/g,更优选15-50mg KOH/g,最优选25-35mg KOH/g的羟基值,其使用丙二醇作为起始剂制备;

(ii) 伯羟基封端的聚醚多元醇,其具有100-10,000g/mol,优选1000-8000g/mol,更优选3000-6000g/mol,最优选4000-5000g/mol的平均分子量;5-100mg KOH/g,优选10-70mg KOH/g,更优选25-50mg KOH/g,

最优选30-40mg KOH/g的羟基值。

(iii) 聚四氢呋喃(PTHF),其具有100-5000g/mol,优选400-4000g/mol,更优选600-2500g/mol,最优选700-1500g/mol的平均分子量;20-200mg KOH/g,优选50-160mg KOH/g,更优选80-140mg KOH/g,最优选100-120mg KOH/g的羟基值,其是伯羟基封端的。

20. 根据权利要求18或19所述的贝斯,其中所述二-或多异氰酸酯为脂族、脂环族或芳族二-或多异氰酸酯,优选为芳族二-或多异氰酸酯,更优选为4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,2'-MDI)、2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、萘二异氰酸酯(NDI)或其混合物。

21. 根据权利要求12-20中任一项所述的贝斯,其中所述聚氨酯层是发泡的或未发泡的,优选是发泡的。

22. 根据权利要求12-21中任一项所述的贝斯,其中所述聚氨酯层是完全固化的。

23. 一种制备无溶剂贝斯的方法,所述方法包括如下步骤:

1a) 提供基层,

2a) 在基层上施加聚氨酯体系组分,

3a) 固化所述聚氨酯体系组分以形成聚氨酯层;或者  
所述方法包括如下步骤:

1b) 提供剥离层;

2b) 在剥离层上施加聚氨酯体系组分,

3b) 对聚氨酯体系组分进行预固化,

4b) 在预固化的聚氨酯体系组分上施加基层,

5b) 后固化所述聚氨酯体系组分以形成聚氨酯层,

6b) 将剥离层与聚氨酯层分离。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中所述聚氨酯层由1K聚氨酯体系或2K聚氨酯体系形成。

25. 根据权利要求24所述的方法,其中所述1K聚氨酯体系含有至少一种异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物作为树脂组分,并通过NCO基团与来自填料结晶水或周围环境的湿气的反应而固化。

26. 根据权利要求25所述的方法,其中所述异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物通过使多元醇或多元醇混合物与化学计量过量的二-或多异氰酸酯反应而获得。

27. 根据权利要求26所述的方法,其中所述多元醇为聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇或其混合物,优选为聚醚多元醇或其混合物,更优选为如下聚醚多元醇的混合物:

(i) 聚丙二醇,其具有100-10,000g/mol,优选1000-6000g/mol,更优选1000-4000g/mol,最优选1500-2500g/mol的平均分子量;5-100mg KOH/g,优选10-80mg KOH/g,更优选40-70mg KOH/g,最优选50-60mg KOH/g的羟基值;和

(ii) 聚氧化乙烯,其具有100-10,000g/mol,优选1000-6000g/mol,更优选2000-5000g/mol,最优选3000-4000g/mol的平均分子量;5-100mg KOH/g,优选10-60mg KOH/g,更优选15-50mg KOH/g,最优选25-35mg KOH/g的羟基值,其使用丙二醇作为起始剂制备。

(iii) 聚四氢呋喃(PTHF),其具有600-5000g/mol,优选800-4000g/mol,更优选1000-3500g/mol,最优选1500-3000g/mol的平均分子量;10-100mg KOH/g,优选30-80mg KOH/g,更优选40-70mg KOH/g,最优选45-65mg KOH/g的羟基值,其是伯羟基封端的。

28. 根据权利要求26或27所述的方法,其中所述二-或多异氰酸酯为脂族、脂环族或芳族二-或多异氰酸酯,优选为芳族二-或多异氰酸酯,更优选为4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,2'-MDI)、2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、萘二异氰酸酯(NDI)或其混合物。

29. 根据权利要求24所述的方法,其中所述2K聚氨酯体系包含单独包装的异氰酸酯组分(a)和多元醇组分(b)。

30. 根据权利要求29所述的方法,其中所述多元醇为聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇或其混合物,优选为聚醚多元醇或其混合物,更优选为如下聚醚多元醇的混合物:

(i) 聚氧化乙烯,其具有100-10,000g/mol,优选1000-8000g/mol,更优选2000-6000g/mol,最优选3000-4000g/mol的平均分子量;5-100mg KOH/g,优选10-60mg KOH/g,更优选15-50mg KOH/g,最优选25-35mg KOH/g的羟基值,其使用丙二醇作为起始剂制备;

(ii) 伯羟基封端的聚醚多元醇,其具有100-10,000g/mol,优选1000-8000g/mol,更优选3000-6000g/mol,最优选4000-5000g/mol的平均分子量;5-100mg KOH/g,优选10-70mg KOH/g,更优选25-50mg KOH/g,

最优选30-40mg KOH/g的羟基值。

(iii) 聚四氢呋喃(PTHF),其具有100-5000g/mol,优选400-4000g/mol,更优选600-2500g/mol,最优选700-1500g/mol的平均分子量;20-200mg KOH/g,优选50-160mg KOH/g,更优选80-140mg KOH/g,最优选100-120mg KOH/g的羟基值,其是伯羟基封端的。

31. 根据权利要求29或30所述的方法,其中所述二-或多异氰酸酯为脂族、脂环族或芳族二-或多异氰酸酯,优选为芳族二-或多异氰酸酯,更优选为4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,2'-MDI)、2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、萘二异氰酸酯(NDI)或其混合物。

32. 根据权利要求23-31中任一项所述的方法,其中所述聚氨酯层是发泡的或未发泡的,优选是发泡的。

33. 根据权利要求23-32中任一项所述的方法,其中所述聚氨酯层是完全固化的。

34. 根据权利要求23-33中任一项所述的方法,其中步骤2a)和2b)通过刷涂、刮涂、喷涂进行,优选通过刮涂或喷涂进行。

35. 根据权利要求23-34中任一项所述的方法获得的无溶剂贝斯。

## 无溶剂贝斯及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种无溶剂贝斯及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 合成革已应用于人们生活中的各个领域,越来越受到人们的欢迎。合成革按照生产工艺可分为溶剂型合成革、水性合成革和无溶剂合成革。

[0003] 溶剂型合成革在生产工艺中需要使用有机溶剂,例如二甲基甲酰胺(DMF)来溶解例如聚氨酯(PU)树脂,然后用水置换DMF,使得涂层具有连续气孔,从而获得透湿透气性。溶剂型合成革使用了大量有机溶剂如DMF、甲苯等,这会产生严重的生态环境污染,伤害人们的身体健康。此外,制品中残留的溶剂不仅会产生持续污染,而且会影响成革的品质和用户体验。

[0004] 为了克服溶剂型合成革的缺点,开发了水性合成革,用水代替有机溶剂。然而,水性合成革的工艺所耗费的能量较大,且物理性能也会受到一定的影响。

[0005] 为此,开发了无溶剂合成革。无溶剂工艺采用反应成型原理,以PU为例,将PU原料混合,施加到基布上,然后进入烘道,PU原料发生反应并成型,从而得到PU涂层。无溶剂工艺无需加入溶剂,可实现快速成型以及低排放、低污染。无溶剂PU合成革不但具有溶剂型合成革力学强度高、耐磨、耐老化、弹性好的优点,而且还具有无毒、无污染、低能耗以及透湿透气性好的优点。因此,无溶剂合成革越来越受到人们的关注。

[0006] 在现有技术中,通常由一个厂家来由PU原料生产无溶剂合成革,即将PU原料混合,刮涂或喷涂到基布上,然后进入烘道,PU原料发生反应并成型,从而得到PU层,然后在未完全固化的PU层上施加粘合剂,并在粘合剂层上施加面层,然后固化,从而得到完整的合成革。

[0007] 然而,这种做法存在如下问题:1)厂家需要提供长烘道来实现固化,这需要高投资成本,并且当改变工艺时,需要长的调整时间;2)对于无溶剂工艺,需要大量有经验的工作人员,而很多小型和中型合成革生产商缺少这方面的知识;3)对于双组分PU,需要使用低压混合机,这大大增加了生产成本。

[0008] 本领域亟需解决这些问题。

### 发明内容

[0009] 本发明的目的是克服上述现有技术的缺点。为此,本发明提供了一种无溶剂贝斯,所述贝斯包括基底层和聚氨酯层,优选由基底层和聚氨酯层组成。该贝斯可用于由下游厂家生产合成革。下游厂家只需直接在其上施加粘合剂,然后再施加面层,就可以获得成品合成革。因此,避免了下游厂家的长烘道、低压混合机和技术人员培训等投资成本。此外,与现有技术的溶剂型合成革和无溶剂合成革相比,该合成革具有相当或者甚至更好的剥离、曲绕等性能。特别在基底层直接施加聚氨酯体系的制备工艺,没有经过物理的挤压步骤,手感更好。此外,本发明的无溶剂贝斯可以卷绕而不发生粘连,并且储存稳定,因此可以长途运

输或长期储存。

[0010] 此外,本发明还提供了一种无溶剂贝斯,所述贝斯由包括如下步骤的方法制备:

[0011] 1a) 提供基层,

[0012] 2a) 在基层上施加聚氨酯体系组分,

[0013] 3a) 固化所述聚氨酯体系组分以形成聚氨酯层,或者

[0014] 所述贝斯由包括如下步骤的方法制备:

[0015] 1b) 提供剥离层;

[0016] 2b) 在剥离层上施加聚氨酯体系组分,

[0017] 3b) 对聚氨酯体系组分进行预固化,

[0018] 4b) 在预固化的聚氨酯体系组分上施加基层,

[0019] 5b) 后固化所述聚氨酯体系组分以形成聚氨酯层,

[0020] 6b) 将剥离层与聚氨酯层分离。

[0021] 此外,本发明还提供了一种制备无溶剂贝斯的方法,所述方法包括如下步骤:

[0022] 1a) 提供基层,

[0023] 2a) 在基层上施加聚氨酯体系组分,

[0024] 3a) 固化所述聚氨酯体系组分以形成聚氨酯层;或者

[0025] 所述方法包括如下步骤:

[0026] 1b) 提供剥离层;

[0027] 2b) 在剥离层上施加聚氨酯体系组分,

[0028] 3b) 对聚氨酯体系组分进行预固化,

[0029] 4b) 在预固化的聚氨酯体系组分上施加基层,

[0030] 5b) 后固化所述聚氨酯体系组分以形成聚氨酯层,

[0031] 6b) 将剥离层与聚氨酯层分离。

[0032] 下文将更详细地描述本发明。

[0033] 本发明的无溶剂贝斯

[0034] 在本发明的一个实施方案中,本发明涉及一种无溶剂贝斯,所述贝斯包括基层和聚氨酯层,优选由基层和聚氨酯层组成。

[0035] 在本发明的上下文中,“贝斯(BASE)”是指用于生产合成革的中间产品,其通过在基层上涂覆聚氨酯(PU)层而形成。当使用贝斯来生产合成革时,任选在贝斯上施加粘合剂,然后施加面层并固化,从而得到成品合成革。

[0036] 在本发明的上下文中,“基本上不含有机溶剂”是指所述贝斯基本上不包含有机溶剂,例如包含小于500ppm的有机溶剂,更优选小于200ppm,最优选小于10ppm。

[0037] 在本发明的上下文中,有机溶剂包括醚或二醇醚(如二乙醚、二丁醚、苯甲醚、二噁烷、四氢呋喃)、酮(如丙酮、丁酮、环己酮)、酯(如乙酸乙酯)、氮化合物(如二甲基甲酰胺(DMF)、吡啶、N-甲基吡咯烷酮、乙腈)、硫化物(如硫化碳、二甲基亚砷、环丁砷)、硝基化合物(如硝基苯)、卤代烃(如二氯甲烷、氯仿、四氯甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯、1,2-二氯乙烷、氯氟烃)、烃(如辛烷、甲基环己烷、萘烷、苯、甲苯、二甲苯)。

[0038] 原则上,基层可为任意能够与所得的聚氨酯层产生粘合的层。

[0039] 基层的厚度通常为0.01-20mm,优选为0.1-10mm,特别为1-5mm。

[0040] 各种基层都可用于本发明的方法,例如:

[0041] 织物基层:在此情形下,基层可由一层或多层相同或不同的彼此紧密互连的层构成,例如由小孔或大孔机织物、针织物、编织物、网络(网眼布)构成。

[0042] 絮垫基层:由无规放置的纤维构成的片状结构体(实例是毛毡和纤维网),其可优选由粘合剂粘结在一起。絮垫基层通常是用非水溶性的浸渍剂固结的纤维素絮垫或纺织絮垫。

[0043] 纤维基层:由用作粘合剂的塑料固结的松散、无规放置的纤维构成的制造物品。它们例如通过将皮革纤维(优选可由皮革废料、例如由植物鞣制的皮革获得)与8-40重量%的粘合剂粘结在一起获得。

[0044] 箔基层:包含由金属或塑料(例如橡胶、PVC、聚酰胺、互聚物等)构成的(优选均匀)箔的制造物品。箔基层优选不包含掺入的纤维。

[0045] 皮革基层:其可为天然皮革或合成革。

[0046] 一个实施方案利用皮革基层作为基层。当使用皮革基层时,所述皮革优选是剖层革。

[0047] 当使用织物基层时,下述的材料将特别适于产生织物基层:棉花、亚麻布、聚酯、聚酰胺和/或聚氨酯。

[0048] 根据本发明,聚氨酯层的厚度通常为0.01-20mm,优选为0.1-10mm,更优选为0.5-5mm。

[0049] 在基层或剥离层上施加聚氨酯体系组分通过刮涂进行。本发明无溶剂刮涂工艺生产线可以通过适当改进传统的油性干法线,只要很少投入,就可以升级到无溶剂生产线。另外,与喷涂工艺对比,刮涂工艺在涂布过程,几乎没有浪费原料。而喷涂工艺条件不同,一般会浪费15-30%化学品,甚至更多。因此,刮涂工艺更加节约原料。在刮涂后,无需对得到的贝斯进行压制以减小其厚度。这样的话,厚度得以保持,可以达到少用料的目的,从而节约生产成本。

[0050] 聚氨酯层可以是发泡的或未发泡的(即,密实的),优选是发泡的。所述聚氨酯层是完全固化的。

[0051] 聚氨酯层由聚氨酯体系形成,所述聚氨酯体系可以是单组分(1K)聚氨酯体系或者双组分(2K)聚氨酯体系。

[0052] 1K聚氨酯体系

[0053] 在本发明的一个实施方案中,所述聚氨酯体系是1K聚氨酯体系。该1K聚氨酯体系可以含有至少一种异氰酸酯(NCO)封端的聚氨酯预聚物作为树脂组分,并通过NCO基团与来自填料结晶水或周围环境的湿气的反应而固化。

[0054] NCO封端的聚氨酯预聚物通过使多元醇或多元醇混合物与化学计量过量的二或多异氰酸酯反应而获得。制备预聚物时使用的多元醇可以是通常用于聚氨酯合成的所有多元醇,例如聚酯多元醇、聚醚多元醇或其混合物,优选聚醚多元醇或其混合物。

[0055] 聚醚多元醇通过已知方法获得,例如在催化剂存在下,在添加至少一种包含2-8个,优选2-6个,特别优选2-4个反应性氢原子的起始剂分子下,由氧化烯的阴离子或阳离子聚合获得。所用的催化剂可包括碱金属氢氧化物,例如氢氧化钠或氢氧化钾,或碱金属醇盐,例如甲醇钠、乙醇钠、乙醇钾或异丙醇钾,或在阳离子聚合的情况下,路易斯酸,例如五

氯化铈、醚合三氟化硼或漂白土。可使用的其他催化剂是双金属氰化物化合物,也称为DMC催化剂。

[0056] 所用的氧化烯优选包括一种或多种在亚烷基结构部分中具有2-4个碳原子的化合物,例如四氢呋喃、氧化乙烯、1,2-氧化丙烯、1,2-氧化丁烯或2,3-氧化丁烯,在每种情况下单独或以混合物形式,优选1,2-氧化丙烯、氧化乙烯和/或四氢呋喃。

[0057] 可用的起始剂分子的实例为乙二醇、丙二醇、二甘醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、糖衍生物如蔗糖、己糖醇衍生物如山梨醇、甲胺、乙胺、异丙胺、丁胺、苄胺、苯胺、甲苯胺、甲苯二胺、萘胺、乙二胺、二亚乙基三胺、4,4'-亚甲基二苯胺、1,3-丙二胺、1,6-己二胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺,以及其他二-或多元醇,或二-或多元胺。

[0058] 用于合成聚氨酯预聚物的聚醚多元醇可具有100-10,000g/mol,优选500-8000g/mol,更优选1000-5000g/mol的平均分子量;5-100mg KOH/g,优选10-80mg KOH/g,更优选20-70mg KOH/g,最优选25-60mg KOH/g的羟基值。

[0059] 所用的聚酯多元醇主要通过具有2-12个碳原子的多元醇,例如乙二醇、二甘醇、丁二醇、三羟甲基丙烷、甘油或季戊四醇与具有2-12个碳原子的多元羧酸,例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二甲酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸和萘二甲酸的异构体或其酸酐的缩合而制备。

[0060] 用于合成聚氨酯预聚物的聚酯多元醇可具有100-20,000g/mol,特别为330-4,500g/mol的平均分子量,5-100mg KOH/g,优选10-80mg KOH/g,更优选20-70mg KOH/g,最优选25-60mg KOH/g的羟基值。

[0061] 在本发明的优选实施方案中,用于合成NCO封端的聚氨酯预聚物的多元醇是聚醚多元醇的混合物,所述混合物包含:

[0062] (i) 聚丙二醇,其具有100-10,000g/mol,优选1000-6000g/mol,更优选1000-4000g/mol,最优选1500-2500g/mol的平均分子量;5-100mg KOH/g,优选10-80mg KOH/g,更优选40-70mg KOH/g,最优选50-60mg KOH/g的羟基值;和

[0063] (ii) 聚氧化乙烯,其具有100-10,000g/mol,优选1000-6000g/mol,更优选2000-5000g/mol,最优选3000-4000g/mol的平均分子量;5-100mgKOH/g,优选10-60mg KOH/g,更优选15-50mg KOH/g,最优选25-35mgKOH/g的羟基值,其使用丙二醇作为起始剂制备。

[0064] (iii) 聚四氢呋喃(PTHF),其具有600-5000g/mol,优选800-4000g/mol,更优选1000-3500g/mol,最优选1500-3000g/mol的平均分子量;10-100mgKOH/g,优选30-80mg KOH/g,更优选40-70mg KOH/g,最优选45-65mgKOH/g的羟基值,其是伯羟基封端的。

[0065] 令人惊讶地发现,该多元醇混合物兼顾与异氰酸酯的反应活性,保证了工艺的良好可实施性能,以及最后成品革的良好手感和物性,如剥离,撕裂,曲绕等。

[0066] 用于合成NCO封端的聚氨酯预聚物的原料可包含常规的扩链剂。所用的扩链剂是本领域中已知的。优选使用分子量低于400g/mol,尤其是60-150g/mol的二元醇。实例是乙二醇、丙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、二丙二醇、三丙二醇,优选乙二醇或1,4-丁二醇。

[0067] 所用的二-或多异氰酸酯包含常规的脂族、脂环族或芳族二-和/或多异氰酸酯,优选芳族二-和/或多异氰酸酯。

[0068] 所述脂族二-和/或多异氰酸酯可选自亚乙基二异氰酸酯、1,4-四亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、1,12-十二烷二异氰酸酯及其混合物;特别是1,6-六亚甲基

二异氰酸酯三聚体(HDT)、1,12-十二烷二异氰酸酯及其混合物。

[0069] 所述脂环族二-和/或多异氰酸酯可选自环丁烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯、六氢甲苯-2,4-二异氰酸酯、六氢甲苯-2,6-二异氰酸酯、六氢亚苯基-1,3-二异氰酸酯、六氢亚苯基-1,4-二异氰酸酯、全氢二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、4,4'-亚甲基二环己基二异氰酸酯(例如获自Bayer AG的**Desmodur®** W)或其混合物。

[0070] 所述芳族二-和/或多异氰酸酯可选自4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,2'-MDI)、2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)及其组合。此外,所述组合物中可包含其他常规芳族二-和/或多异氰酸酯,例如甲苯二异氰酸酯(TDI)、萘二异氰酸酯(NDI)或其混合物。

[0071] 所述二-和/或多异氰酸酯也可以改性,例如通过引入脲二酮、氨基甲酸酯、异氰脲酸酯、碳二亚胺或脲基甲酸酯基团进行改性。还可使用各种二-和/或多异氰酸酯的共混物。优选使用碳二亚胺改性的二-和/或多异氰酸酯。

[0072] 通常对多元醇/二-和/或多异氰酸酯的比例加以选择,以使得预聚物中的NCO含量为5-30重量%,优选7-20重量%,更优选7-15重量%。

[0073] 所述NCO封端的聚氨酯预聚物的制备原则上可以本领域技术人员已知的各种方式进行。在一个有利的实施方案中,其通过多元醇或多元醇混合物与过量的至少一种二-或多异氰酸酯的反应来制备,在该反应后任选部分蒸馏除去未反应的二-或多异氰酸酯化合物。该反应可在催化该预聚合的催化剂(“预聚合催化剂”)存在下进行,但优选不在预聚合催化剂存在下进行该反应。合适的预聚合催化剂是本领域技术人员所已知的。

[0074] 所述聚氨酯预聚物的平均分子量为300-20,000g/mol,优选小于12,000g/mol,特别是小于8,000g/mol。

[0075] 所述NCO封端的聚氨酯预聚物根据DIN 53019(2008)在25℃下测量可具有1000mPas至30000mPas,特别是1000mPas至10000mPas的粘度。这是特别有利的,因为这样的聚氨酯预聚物仍可良好地进一步加工。

[0076] 所述1K聚氨酯体系是可湿固化的。湿固化可通过在来自周围环境的湿气或来自填料结晶水的水分下进行。具体程序参见下文描述。

[0077] 所述1K聚氨酯体系可包含至少一种适用于催化所述聚氨酯预聚物与来自周围环境的湿气,例如空气中水分的反应的催化剂。

[0078] 所述催化剂可为胺催化剂。可用的催化剂的实例为双(二甲基氨基丙基)脲、双(N,N-二甲基氨基乙氧基乙基)氨基甲酸酯、二甲基氨基丙基脲、N,N,N-三甲基-N-羟乙基双(氨基丙基醚)、N,N,N-三甲基-N-羟乙基双(氨基乙基醚)、双(N,N-二甲基-3-氨基丙基)胺、二甲基氨基丙胺、3-二甲基氨基丙基-N,N-二甲基丙烷-1,3-二胺、二甲基-2-(2-氨基乙氧基乙醇)和(1,3-双(二甲基氨基)丙烷-2-醇)、N,N-双(3-二甲基氨基丙基)-N-异丙醇胺、双(二甲基氨基丙基)-2-羟乙胺、N,N,N-三甲基-N-(3-氨基丙基)-双(氨基乙基醚)、3-二甲基氨基异丙基二异丙醇胺、2-二吗啉代二乙醚(缩写为“DMDEE”,CAS:6425-39-4)或其混合物。优选为DMDEE。

[0079] 除了胺催化剂以外,还可使用其他催化剂。实例包括脒,例如2,3-二甲基-3,4,5,6-四氢嘧啶,叔胺,例如三乙胺,三丁胺,二甲基苄胺,N-甲基-、N-乙基和N-环己基吗啉,2,

2-二吗啉基二乙醚 (DMDEE), N,N,N',N'-四甲基乙二胺, N,N,N',N'-四甲基丁二胺, N,N,N',N'-四甲基己二胺, 五甲基二亚乙基三胺, 四甲基二氨基乙基醚, 双(二甲基氨基丙基)脲, 二甲基哌嗪, 1,2-二甲基咪唑, 1-氮杂双环[3.3.0]辛烷, 优选1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷和链烷醇胺化合物, 例如三乙醇胺, 三异丙醇胺, N-甲基和N-乙基二乙醇胺, 以及二甲基乙醇胺和二乙基乙醇胺。同样合适的是有机金属化合物, 优选有机锡化合物, 例如有机羧酸的锡(II)盐, 例如乙酸锡(II), 辛酸锡(II), 乙基己酸锡(II)和月桂酸锡(II), 以及有机羧酸的二烷基锡(IV)盐, 例如二乙酸二丁基锡, 二月桂酸二丁基锡, 蓖麻油酸锡, 马来酸二丁基锡和二乙酸二辛基锡, 以及羧酸锌, 例如蓖麻油酸锌, 以及羧酸铋, 例如新癸酸铋(III), 2-乙基己酸铋和辛酸铋, 或其混合物。有机金属化合物可单独使用或优选与强碱性胺组合使用。

[0080] 如果使用催化剂, 则这些可以以基于100重量份NCO封端的聚氨酯预聚物例如为0.001-5重量份, 特别为0.05-2重量份的量使用。

[0081] 所述1K聚氨酯体系可包含发泡剂。

[0082] 原则上可使用聚氨酯制备中已知的所有发泡剂。这些可包括化学和/或物理发泡剂。该类发泡剂描述于例如“Kunststoffhandbuch[塑料手册], 第7卷, Polyurethane[聚氨酯]”, 1993年第3版, 第3.4.5章中。此处, 化学发泡剂应理解为意指通过与异氰酸酯反应形成气态产物的化合物。该发泡剂的实例包括水, 此外还有羧酸。此处, 物理发泡剂应理解为意指在用于聚氨酯制备的原料中溶解或乳化并在聚氨酯形成的条件下蒸发的化合物。这些的实例为烃、卤代烃和其他化合物, 例如全氟烷烃, 例如全氟己烷, 氯氟烃和醚, 酯, 酮, 缩醛和/或液态二氧化碳。

[0083] 优选将水用作唯一的发泡剂。作为发泡剂的是可与作为固化剂的水相同, 即来自于周围环境的湿气; 或者可作为填料的结晶水引入。

[0084] 发泡剂的用量优选使聚氨酯泡沫的密度为10-80g/L, 更优选为20-60g/L, 特别优选为25-60g/L。

[0085] 所述1K聚氨酯体系可外包含其他助剂和/或添加剂。可使用聚氨酯制备中已知的所有助剂和添加剂。实例包括表面活性物质、泡沫稳定剂、泡孔调节剂、脱模剂、填料、染料、颜料、阻燃剂、水解稳定剂以及抑真菌和抑细菌物质。该类物质是已知的, 并且描述于例如“Kunststoffhandbuch[塑料手册], 第7卷, Polyurethane[聚氨酯]”, Carl Hanser Verlag, 1993年第3版, 第3.4章中。

[0086] 合适的表面活性物质的实例是用于促进起始物质均化并且任选地还适于调节泡沫的泡孔结构的化合物。这些的实例包括硅氧烷-氧化烯共聚物和其他有机聚硅氧烷、乙氧基化烷基酚、乙氧基化脂肪醇、石蜡油, 蓖麻油酯或蓖麻油酸酯, 其用量为0.2-8重量份, 优选0.5-5重量份, 基于每100重量份1K聚氨酯体系。

[0087] 合适的阻燃剂的实例是膨胀型阻燃剂。

[0088] 合适的膨胀型阻燃剂膨包括可膨胀石墨或高岭土。可膨胀石墨或高岭土的粒度可为50-500 $\mu\text{m}$ 。

[0089] 此外, 膨胀型阻燃剂还可包含酸源、炭源和气源。酸源包括无机酸或燃烧中能原位生成酸的化合物, 如磷酸、硼酸、硫酸或其盐或酯; 炭源通常为多羟基化合物, 例如淀粉、蔗糖、糊精、季戊四醇、乙二醇、酚醛树脂等; 气源通常为含氮化合物, 例如尿素、三聚氰胺、聚酰胺等。

[0090] 此外,阻燃剂还可包含除膨胀型阻燃剂以外的其他阻燃剂。其他阻燃剂的实例包括含有磷和/或卤素原子的化合物,例如磷酸三甲苯酯、磷酸三(2-氯乙基)酯、磷酸三(氯丙基)酯(TCPP)、2,2-双(氯甲基)三亚甲基双(双(2-氯乙基)磷酸酯)、低聚有机磷化合物(例如**Fyrol®**PNX, **Fyrolflex®**RDP)和三(2,3-二溴丙基)磷酸酯。此外,所用的阻燃剂还可包含无机阻燃剂,例如三氧化铋、氧化砷、聚磷酸铵、可膨胀石墨和硫酸钙或三聚氰胺,以使聚氨酯泡沫阻燃。

[0091] 通常发现基于100重量份的1K聚氨酯体系使用5-50重量份,优选5-35重量份的所述阻燃剂是有利的。

[0092] 在一个优选实施方案中,所述1K聚氨酯体系包含填料。聚氨酯化学领域中已知的常用填料通常都是合适的。合适的填料的实例是玻璃纤维、矿物纤维、天然纤维(例如亚麻、黄麻或剑麻)、玻璃片、硅酸盐(例如云母石或云母)、盐(如碳酸钙)、白垩或石膏。优选为碳酸钙。

[0093] 基于1K聚氨酯体系的总重量,填料通常以0.5-60重量%,优选3-10重量%的量使用。

[0094] 在一个优选实施方案中,所述1K聚氨酯体系组分基本上不包含溶剂。

[0095] 2K聚氨酯体系

[0096] 所述2K聚氨酯体系包含单独包装的异氰酸酯组分(a)和多元醇组分(b),其仅在使用前才混合并反应。

[0097] 异氰酸酯组分(a)为二-或多异氰酸酯,包括常规的脂族、脂环族或芳族二-和/或多异氰酸酯,优选芳族二-和/或多异氰酸酯。

[0098] 所述脂族二-和/或多异氰酸酯可选自亚乙基二异氰酸酯、1,4-四亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、1,12-十二烷二异氰酸酯及其混合物;特别是1,6-六亚甲基二异氰酸酯三聚体(HDT)、1,12-十二烷二异氰酸酯及其混合物。

[0099] 所述脂环族二-和/或多异氰酸酯可选自环丁烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯、六氢甲苯-2,4-二异氰酸酯、六氢甲苯-2,6-二异氰酸酯、六氢亚苯基-1,3-二异氰酸酯、六氢亚苯基-1,4-二异氰酸酯、全氢二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、4,4'-亚甲基二环己基二异氰酸酯(例如获自Bayer AG的**Desmodur®**W)或其混合物。

[0100] 所述芳族二-和/或多异氰酸酯可选自4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,2'-MDI)、2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)及其组合。此外,所述组合物中可包含其他常规芳族二-和/或多异氰酸酯,例如甲苯二异氰酸酯(TDI)、萘二异氰酸酯(NDI)或其混合物。

[0101] 所述二-和/或多异氰酸酯也可以改性,例如通过引入脲二酮、氨基甲酸酯、异氰脲酸酯、碳二亚胺或脲基甲酸酯基团进行改性。还可使用各种二-和/或多异氰酸酯的共混物。优选使用碳二亚胺改性的二-和/或多异氰酸酯。

[0102] 异氰酸酯组分(a)也可以多异氰酸酯预聚物的形式使用。这些预聚物是本领域中已知的。它们以常规的方式通过将上述的多异氰酸酯组分(a)与下文所述的具有对异氰酸酯呈反应性的氢原子的化合物—多元醇组分(b)反应以形成预聚物来制备。该反应可在例如约80°C的温度下进行。多元醇/多异氰酸酯的比例通常选择以使预聚物中的NCO含量为8-

25重量%、优选10-24重量%，更优选13-23重量%。

[0103] 更优选二苯基甲烷二异氰酸酯和聚四氢呋喃(PTHF)(尤其是数均分子量为1000-2500且羟基值为10-120mg KOH/g, 优选30-70mg KOH/g, 更优选40-60mg KOH/g的PTHF)的预聚物用作异氰酸酯组分(a)。该预聚物中的NCO含量优选为14-22%，更优选为16-20%。

[0104] 多元醇组分(b)可为聚酯多元醇、聚醚多元醇或其混合物, 优选聚醚多元醇或其混合物。

[0105] 聚醚多元醇通过已知方法获得, 例如在催化剂存在下, 在添加至少一种包含2-8个, 优选2-6个, 特别优选2-4个反应性氢原子的起始剂分子下, 由氧化烯的阴离子或阳离子聚合获得。所用的催化剂可包括碱金属氢氧化物, 例如氢氧化钠或氢氧化钾, 或碱金属醇盐, 例如甲醇钠、乙醇钠、乙醇钾或异丙醇钾, 或在阳离子聚合的情况下, 路易斯酸, 例如五氯化锑、醚合三氟化硼或漂白土。可使用的其他催化剂是双金属氰化物化合物, 也称为DMC催化剂。

[0106] 所用的氧化烯优选包括一种或多种在亚烷基结构部分中具有2-4个碳原子的化合物, 例如四氢呋喃、氧化乙烯、1,2-氧化丙烯、1,2-氧化丁烯或2,3-氧化丁烯, 在每种情况下单独或以混合物形式, 优选1,2-氧化丙烯、氧化乙烯和/或四氢呋喃。

[0107] 可用的起始剂分子的实例为乙二醇、丙二醇、二甘醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、糖衍生物如蔗糖、己糖醇衍生物如山梨醇、甲胺、乙胺、异丙胺、丁胺、苄胺、苯胺、甲苯胺、甲苯二胺、萘胺、乙二胺、二亚乙基三胺、4,4'-亚甲基二苯胺、1,3-丙二胺、1,6-己二胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺, 以及其他二-或多元醇, 或二-或多元胺。

[0108] 所述聚醚多元醇可具有100-10,000g/mol, 优选500-8000g/mol, 更优选1000-5000g/mol的平均分子量; 5-200mg KOH/g, 优选10-180mg KOH/g, 更优选20-150mg KOH/g, 最优选25-120mg KOH/g的羟基值。

[0109] 所用的聚酯多元醇主要通过具有2-12个碳原子的多元醇, 例如乙二醇、二甘醇、丁二醇、三羟甲基丙烷、甘油或季戊四醇与具有2-12个碳原子的多元羧酸, 例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二甲酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸和萘二甲酸的异构体或其酸酐的缩合而制备。

[0110] 聚酯多元醇可具有100-20,000g/mol, 特别为330-4,500g/mol的平均分子量, 5-100mg KOH/g, 优选10-80mg KOH/g, 更优选20-70mg KOH/g, 最优选25-60mg KOH/g的羟基值。

[0111] 在本发明的优选实施方案中, 多元醇组分(b)是聚醚多元醇的混合物, 所述混合物包含:

[0112] (i) 聚氧化乙烯, 其具有100-10,000g/mol, 优选1000-8000g/mol, 更优选2000-6000g/mol, 最优选3000-4000g/mol的平均分子量; 5-100mgKOH/g, 优选10-60mg KOH/g, 更优选15-50mg KOH/g, 最优选25-35mgKOH/g的羟基值, 其使用丙二醇作为起始剂制备;

[0113] (ii) 伯羟基封端的聚醚多元醇, 其具有100-10,000g/mol, 优选1000-8000g/mol, 更优选3000-6000g/mol, 最优选4000-5000g/mol的平均分子量; 5-100mg KOH/g, 优选10-70mg KOH/g, 更优选25-50mg KOH/g, 最优选30-40mg KOH/g的羟基值。

[0114] (iii) 聚四氢呋喃(PTHF), 其具有100-5000g/mol, 优选400-4000g/mol, 更优选600-2500g/mol, 最优选700-1500g/mol的平均分子量; 20-200mgKOH/g, 优选50-160mg KOH/

g,更优选80-140mg KOH/g,最优选100-120mg KOH/g的羟基值,其是伯羟基封端的。

[0115] 所述2K聚氨酯体系可包含常规的扩链剂。所用的扩链剂是本领域中已知的。优选使用分子量低于400g/mol,尤其是60-150g/mol的二元醇。实例是乙二醇、丙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、二丙二醇、三丙二醇,优选乙二醇或1,4-丁二醇。

[0116] 所述2K聚氨酯体系可包含至少一种适用于催化异氰酸酯组分(a)和多元醇组分(b)反应的催化剂。

[0117] 所述催化剂可为胺催化剂。可用的催化剂的实例为双(二甲基氨基丙基)脲、双(N,N-二甲基氨基乙氧基乙基)氨基甲酸酯、二甲基氨基丙基脲、N,N,N-三甲基-N-羟乙基双(氨基丙基醚)、N,N,N-三甲基-N-羟乙基双(氨基乙基醚)、双(N,N-二甲基-3-氨基丙基)胺、二甲基氨基丙胺、3-二甲基氨基丙基-N,N-二甲基丙烷-1,3-二胺、二甲基-2-(2-氨基乙氧基乙醇)和(1,3-双(二甲基氨基)丙烷-2-醇)、N,N-双(3-二甲基氨基丙基)-N-异丙醇胺、双(二甲基氨基丙基)-2-羟乙胺、N,N,N-三甲基-N-(3-氨基丙基)-双(氨基乙基醚)、3-二甲基氨基异丙基二异丙醇胺、2-二吗啉代二乙醚(缩写为“DMDEE”,CAS:6425-39-4)或其混合物。优选为DMDEE。

[0118] 除了胺催化剂以外,还可使用其他催化剂。实例包括脒,例如2,3-二甲基-3,4,5,6-四氢嘧啶,叔胺,例如三乙胺,三丁胺,二甲基苄胺,N-甲基-、N-乙基和N-环己基吗啉,2,2-二吗啉基二乙醚(DMDEE),N,N,N',N'-四甲基乙二胺,N,N,N',N'-四甲基丁二胺,N,N,N',N'-四甲基己二胺,五甲基二亚乙基三胺,四甲基二氨基乙基醚,双(二甲基氨基丙基)脲,二甲基哌嗪,1,2-二甲基咪唑,1-氮杂双环[3.3.0]辛烷,优选1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷和链烷醇胺化合物,例如三乙醇胺,三异丙醇胺,N-甲基和N-乙基二乙醇胺,以及二甲基乙醇胺和二乙基乙醇胺。同样合适的是有机金属化合物,优选有机锡化合物,例如有机羧酸的锡(II)盐,例如乙酸锡(II),辛酸锡(II),乙基己酸锡(II)和月桂酸锡(II),以及有机羧酸的二烷基锡(IV)盐,例如二乙酸二丁基锡,二月桂酸二丁基锡,蓖麻油酸锡,马来酸二丁基锡和二乙酸二辛基锡,以及羧酸锌,例如蓖麻油酸锌,以及羧酸铋,例如新癸酸铋(III),2-乙基己酸铋和辛酸铋,或其混合物。有机金属化合物可单独使用或优选与强碱性胺组合使用。

[0119] 如果使用催化剂,则这些可以以基于100重量份异氰酸酯组分(a)和多元醇组分(b)例如为0.001-5重量份,特别为0.05-2重量份的量使用。

[0120] 所述2K聚氨酯体系可包含发泡剂。

[0121] 原则上可使用聚氨酯制备中已知的所有发泡剂。这些可包括化学和/或物理发泡剂。该类发泡剂描述于例如“Kunststoffhandbuch[塑料手册],第7卷,Polyurethane[聚氨酯]”,1993年第3版,第3.4.5章中。此处,化学发泡剂应理解为意指通过与异氰酸酯反应形成气态产物的化合物。该发泡剂的实例包括水,此外还有羧酸。此处,物理发泡剂应理解为意指在用于聚氨酯制备的原料中溶解或乳化并在聚氨酯形成的条件下蒸发的化合物。这些的实例为烃、卤代烃和其他化合物,例如全氟烷烃,例如全氟己烷,氯氟烃和醚,酯,酮,缩醛和/或液态二氧化碳。

[0122] 优选将水用作唯一的发泡剂。作为发泡剂的是可以是来自于周围环境的湿气;或者可作为填料的结晶水引入;或者在将异氰酸酯组分(a)和多元醇组分(b)混合后,直接加入到反应体系中。

[0123] 发泡剂的用量优选使聚氨酯泡沫的密度为10-80g/L,更优选为20-60g/L,特别优

选为25-60g/L。

[0124] 所述2K聚氨酯体系可外包含其他助剂和/或添加剂。可使用聚氨酯制备中已知的所有助剂和添加剂。实例包括表面活性物质、泡沫稳定剂、泡孔调节剂、脱模剂、填料、染料、颜料、阻燃剂、水解稳定剂以及抑真菌和抑细菌物质。该类物质是已知的,并且描述于例如“Kunststoffhandbuch[塑料手册],第7卷,Polyurethane[聚氨酯]”,Carl Hanser Verlag,1993年第3版,第3.4章中。

[0125] 合适的表面活性物质的实例是用于促进起始物质均化并且任选地还适于调节泡沫的泡孔结构的化合物。这些的实例包括硅氧烷-氧化烯共聚物和其他有机聚硅氧烷、乙氧基化烷基酚、乙氧基化脂肪醇、石蜡油、蓖麻油酯或蓖麻油酸酯,其用量为0.2-8重量份,优选0.5-5重量份,基于每100重量份1K聚氨酯体系。

[0126] 合适的阻燃剂的实例是膨胀型阻燃剂。

[0127] 合适的膨胀型阻燃剂膨包括可膨胀石墨或高岭土。可膨胀石墨或高岭土的粒度可为50-500 $\mu\text{m}$ 。

[0128] 此外,膨胀型阻燃剂还可包含酸源、炭源和气源。酸源包括无机酸或燃烧中能原位生成酸的化合物,如磷酸、硼酸、硫酸或其盐或酯;炭源通常为多羟基化合物,例如淀粉、蔗糖、糊精、季戊四醇、乙二醇、酚醛树脂等;气源通常为含氮化合物,例如尿素、三聚氰胺、聚酰胺等。

[0129] 此外,阻燃剂还可包含除膨胀型阻燃剂以外的其他阻燃剂。其他阻燃剂的实例包括含有磷和/或卤素原子的化合物,例如磷酸三甲苯酯、磷酸三(2-氯乙基)酯、磷酸三(氯丙基)酯(TCPP)、2,2-双(氯甲基)三亚甲基双(双(2-氯乙基)磷酸酯)、低聚有机磷化合物(例如**Fyrol®**PNX, **Fyrolflex®**RDP)和三(2,3-二溴丙基)磷酸酯。此外,所用的阻燃剂还可包含无机阻燃剂,例如三氧化铋、氧化砷、聚磷酸铵、可膨胀石墨和硫酸钙或三聚氰胺,以使聚氨酯泡沫阻燃。

[0130] 通常发现基于100重量份的2K聚氨酯体系使用5-50重量份,优选5-35重量份的所述阻燃剂是有利的。

[0131] 在一个优选实施方案中,所述2K聚氨酯体系包含填料。聚氨酯化学领域中已知的常用填料通常都是合适的。合适的填料的实例是玻璃纤维、矿物纤维、天然纤维(例如亚麻、黄麻或剑麻)、玻璃片、硅酸盐(例如云母石或云母)、盐(如碳酸钙)、白垩或石膏。优选为碳酸钙。

[0132] 基于2K聚氨酯体系的总重量,填料通常以0.5-60重量%,优选3-10重量%的量使用。

[0133] 在一个优选实施方案中,所述2K聚氨酯体系组分基本上不包含溶剂。

[0134] 在另一方面中,本发明还提供了一种无溶剂贝斯,所述贝斯由包括如下步骤的方法制备:

[0135] 1a) 提供基底层,

[0136] 2a) 在基底层上施加聚氨酯体系组分,

[0137] 3a) 固化所述聚氨酯体系组分以形成聚氨酯层;或者

[0138] 所述贝斯由包括如下步骤的方法制备:

[0139] 1b) 提供剥离层;

- [0140] 2b) 在剥离层上施加聚氨酯体系组分，
- [0141] 3b) 对聚氨酯体系组分进行预固化，
- [0142] 4b) 在预固化的聚氨酯体系组分上施加基层层，
- [0143] 5b) 后固化所述聚氨酯体系组分以形成聚氨酯层，
- [0144] 6b) 将剥离层与聚氨酯层分离。
- [0145] 具体的工艺步骤将在下文详细描述。
- [0146] 本发明的制备无溶剂贝斯的方法
- [0147] 在另一个方面中，本发明还提供了一种制备无溶剂贝斯的方法，所述方法包括如下步骤(下文有时也称为方法一)：
- [0148] 1a) 提供基层层，
- [0149] 2a) 在基层层上施加聚氨酯体系组分，
- [0150] 3a) 固化所述聚氨酯体系组分以形成聚氨酯层；或者
- [0151] 所述方法包括如下步骤(下文有时也称为方法二)：
- [0152] 1b) 提供剥离层；
- [0153] 2b) 在剥离层上施加聚氨酯体系组分，
- [0154] 3b) 对聚氨酯体系组分进行预固化，
- [0155] 4b) 在预固化的聚氨酯体系组分上施加基层层，
- [0156] 5b) 后固化所述聚氨酯体系组分以形成聚氨酯层，
- [0157] 6b) 将剥离层与聚氨酯层分离。
- [0158] 在本发明的上下文中，可用的剥离层的实例是由金属、塑料、皮革和/或纺织材料组成的层，例如呈箔形式。可用的剥离层可商购获得，例如以Favini B100由Favini商购获得。
- [0159] 在本发明的方法中，在基层层或剥离层上施加聚氨酯体系组分通过刮涂、喷涂、刷涂进行，优选通过刮涂或喷涂进行。在施加后，无需对得到的贝斯进行压制以减小其厚度。本发明无溶剂刮涂工艺生产线可以通过适当改进传统的油性干法线，只要很少投入，就可以升级到无溶剂生产线。另外，与喷涂工艺对比，刮涂工艺在涂布过程，几乎没有浪费原料。而喷涂工艺而条件不同，一般会浪费15-30%化学品，甚至更多。因此，刮涂工艺更加节约原料。在刮涂后，无需对得到的贝斯进行压制以减小其厚度。这样的话，厚度得以保持，可以达到少用料的目的，从而节约生产成本。
- [0160] 在本发明方法的步骤3a) 和5b) 中，固化聚氨酯体系组分以形成聚氨酯层。可通过提高温度(例如在烘箱，优选为烘道中)加速该固化。
- [0161] 在方法一中，
- [0162] (1) 对于1K聚氨酯体系，固化可在40-100℃，优选45-90℃的温度和45-95%，优选50-90%的湿度下进行，固化时间可为1.5-40分钟，优选为5-30分钟；
- [0163] (2) 对于2K聚氨酯体系，固化可在80-180℃，优选90-140℃的温度下进行，固化时间可为1-30分钟，优选为5-15分钟。
- [0164] 在方法二中，
- [0165] (1) 对于1K聚氨酯体系，预固化可在40-100℃，优选45-80℃的温度和40-95%，优选50-90%的湿度下进行，预固化时间可为1-25分钟，优选为1.5-10分钟，后固化可在35-

100℃,优选45-80℃的温度和45-95%,优选50-90%的湿度下进行,后固化时间可为1-40分钟,优选为5-30分钟;

[0166] (2)对于2K聚氨酯体系,预固化可在40-150℃,优选60-120℃的温度下进行,预固化时间为0.5-30分钟,优选为1-10分钟,后固化可在60-180℃,优选90-140℃的温度下进行,后固化时间为2-30分钟,优选为5-15分钟。

[0167] 在本发明的方法二的步骤6b)中,将剥离层与聚氨酯层分离。该分离可通过本领域已知的常用方法进行。例如从聚氨酯层上剥除剥离层。

[0168] 本发明的方法一还可包括在步骤1a)提供基层之前进行的步骤1a'),即,提供剥离层。

[0169] 在本发明的方法二中,使用了预固化和后固化步骤,这具有如下益处:预固化和后固化可以直接使用传统油性干法生产线,且底层(basecoat)的预固化和后固化过程不受面层(topcoat)影响。在使用水性面层时候,水性聚氨酯的酸性基团以及水分的不充分干燥都会影响到2K PU的预固化和后固化。从而使得刮涂工艺更加容易实施。

[0170] 本发明的方法可以连续操作的方式或者分批操作的方式进行。优选以连续操作的方式进行。

[0171] 在本发明的上下文中,“连续”应理解为:剥离层和/或基层以根据本发明方法被连续推进及处理的条带的形式存在。该条带的长度通常为10-500米,优选20-200米。

[0172] 在本发明的一种连续方法中,剥离层形成准剥离条带。在该方法开始时,将剥离层优选从卷轴上展开,在本发明方法中从聚氨酯层上除去的剥离层可优选重新缠绕在卷轴上。该缠绕起来的剥离层可重复用于本发明的方法中;即,它是可重复使用的。该缠绕起来的剥离层优选重复使用2-5次。

[0173] 在本发明的一种连续方法中,基层形成准基层条带。在该方法开始时,将该基层层优选从卷轴上展开。

[0174] 本发明的连续方法提供一种同样呈条带形式的聚氨酯层产品,其粘结于基层层上。所得的产品优选缠绕在卷轴上。

[0175] 本发明的具体实施方案如下:

[0176] 1.一种无溶剂贝斯,所述贝斯包括基层和聚氨酯层,优选由基层和聚氨酯层组成。

[0177] 2.根据实施方案1所述的贝斯,其中所述聚氨酯层由1K聚氨酯体系或2K聚氨酯体系形成。

[0178] 3.根据实施方案2所述的贝斯,其中所述1K聚氨酯体系含有至少一种异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物作为树脂组分,并通过NCO基团与来自填料结晶水或周围环境的湿气的反应而固化。

[0179] 4.根据实施方案3所述的贝斯,其中所述异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物通过使多元醇或多元醇混合物与化学计量过量的二-或多异氰酸酯反应而获得。

[0180] 5.根据实施方案4所述的贝斯,其中所述多元醇为聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇或其混合物,优选为聚醚多元醇或其混合物,更优选为如下聚醚多元醇的混合物:

[0181] (i)聚丙二醇,其具有100-10,000g/mol,优选1000-6000g/mol,更优选1000-

4000g/mol,最优选1500-2500g/mol的平均分子量;5-100mg KOH/g,优选10-80mg KOH/g,更优选40-70mg KOH/g,最优选50-60mg KOH/g的羟基值;和

[0182] (ii) 聚氧化乙烯,其具有100-10,000g/mol,优选1000-6000g/mol,更优选2000-5000g/mol,最优选3000-4000g/mol的平均分子量;5-100mgKOH/g,优选10-60mg KOH/g,更优选15-50mg KOH/g,最优选25-35mgKOH/g的羟基值,其使用丙二醇作为起始剂制备。

[0183] (iii) 聚四氢呋喃(PTHF),其具有600-5000g/mol,优选800-4000g/mol,更优选1000-3500g/mol,最优选1500-3000g/mol的平均分子量;10-100mgKOH/g,优选30-80mg KOH/g,更优选40-70mg KOH/g,最优选45-65mgKOH/g的羟基值,其是伯羟基封端的。

[0184] 6. 根据实施方案4或5所述的贝斯,其中所述二-或多异氰酸酯为脂族、脂环族或芳族二-或多异氰酸酯,优选为芳族二-或多异氰酸酯,更优选为4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,2'-MDI)、2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、萘二异氰酸酯(NDI)或其混合物。

[0185] 7. 根据实施方案2所述的贝斯,其中所述2K聚氨酯体系包含单独包装的异氰酸酯组分(a)和多元醇组分(b)。

[0186] 8. 根据实施方案7所述的贝斯,其中所述多元醇为聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇或其混合物,优选为聚醚多元醇或其混合物,更优选为如下聚醚多元醇的混合物:

[0187] (i) 聚氧化乙烯,其具有100-10,000g/mol,优选1000-8000g/mol,更优选2000-6000g/mol,最优选3000-4000g/mol的平均分子量;5-100mgKOH/g,优选10-60mg KOH/g,更优选15-50mg KOH/g,最优选25-35mgKOH/g的羟基值,其使用丙二醇作为起始剂制备;

[0188] (ii) 伯羟基封端的聚醚多元醇,其具有100-10,000g/mol,优选1000-8000g/mol,更优选3000-6000g/mol,最优选4000-5000g/mol的平均分子量;5-100mg KOH/g,优选10-70mg KOH/g,更优选25-50mg KOH/g,最优选30-40mg KOH/g的羟基值。

[0189] (iii) 聚四氢呋喃(PTHF),其具有100-5000g/mol,优选400-4000g/mol,更优选600-2500g/mol,最优选700-1500g/mol的平均分子量;20-200mgKOH/g,优选50-160mg KOH/g,更优选80-140mg KOH/g,最优选100-120mg KOH/g的羟基值,其是伯羟基封端的。

[0190] 9. 根据实施方案7或8所述的贝斯,其中所述二-或多异氰酸酯为脂族、脂环族或芳族二-或多异氰酸酯,优选为芳族二-或多异氰酸酯,更优选为4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,2'-MDI)、2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、萘二异氰酸酯(NDI)或其混合物。

[0191] 10. 根据实施方案1-8中任一项所述的贝斯,其中所述聚氨酯层是发泡的或未发泡的,优选是发泡的。

[0192] 11. 根据实施方案1-10中任一项所述的贝斯,其中所述聚氨酯层是完全固化的。

[0193] 12. 一种无溶剂贝斯,所述贝斯由包括如下步骤的方法制备:

[0194] 1a) 提供基层,

[0195] 2a) 在基层上施加聚氨酯体系组分,

[0196] 3a) 固化所述聚氨酯体系组分以形成聚氨酯层,或者

[0197] 所述贝斯由包括如下步骤的方法制备:

[0198] 1b) 提供剥离层;

- [0199] 2b) 在剥离层上施加聚氨酯体系组分,
- [0200] 3b) 对聚氨酯体系组分进行预固化,
- [0201] 4b) 在预固化的聚氨酯体系组分上施加基层,
- [0202] 5b) 后固化所述聚氨酯体系组分以形成聚氨酯层,
- [0203] 6b) 将剥离层与聚氨酯层分离。
- [0204] 13. 根据实施方案12所述的贝斯,其中所述聚氨酯层由1K聚氨酯体系或2K聚氨酯体系形成。
- [0205] 14. 根据实施方案13所述的贝斯,其中所述1K聚氨酯体系含有至少一种异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物作为树脂组分,并通过NCO基团与来自填料结晶水或周围环境的湿气的反应而固化。
- [0206] 15. 根据实施方案14所述的贝斯,其中所述异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物通过使多元醇或多元醇混合物与化学计量过量的二-或多异氰酸酯反应而获得。
- [0207] 16. 根据实施方案15所述的贝斯,其中所述多元醇为聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇或其混合物,优选为聚醚多元醇或其混合物,更优选为如下聚醚多元醇的混合物:
- [0208] (i) 聚丙二醇,其具有100-10,000g/mol,优选1000-6000g/mol,更优选1000-4000g/mol,最优选1500-2500g/mol的平均分子量;5-100mg KOH/g,优选10-80mg KOH/g,更优选40-70mg KOH/g,最优选50-60mg KOH/g的羟基值;和
- [0209] (ii) 聚氧化乙烯,其具有100-10,000g/mol,优选1000-6000g/mol,更优选2000-5000g/mol,最优选3000-4000g/mol的平均分子量;5-100mgKOH/g,优选10-60mg KOH/g,更优选15-50mg KOH/g,最优选25-35mgKOH/g的羟基值,其使用丙二醇作为起始剂制备。
- [0210] (iii) 聚四氢呋喃(PTHF),其具有600-5000g/mol,优选800-4000g/mol,更优选1000-3500g/mol,最优选1500-3000g/mol的平均分子量;10-100mgKOH/g,优选30-80mg KOH/g,更优选40-70mg KOH/g,最优选45-65mgKOH/g的羟基值,其是伯羟基封端的。
- [0211] 17. 根据实施方案15或16所述的贝斯,其中所述二-或多异氰酸酯为脂族、脂环族或芳族二-或多异氰酸酯,优选为芳族二-或多异氰酸酯,更优选为4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,2'-MDI)、2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、萘二异氰酸酯(NDI)或其混合物。
- [0212] 18. 根据实施方案13所述的贝斯,其中所述2K聚氨酯体系包含单独包装的异氰酸酯组分(a)和多元醇组分(b)。
- [0213] 19. 根据实施方案18所述的贝斯,其中所述多元醇为聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇或其混合物,优选为聚醚多元醇或其混合物,更优选为如下聚醚多元醇的混合物:
- [0214] (i) 聚氧化乙烯,其具有100-10,000g/mol,优选1000-8000g/mol,更优选2000-6000g/mol,最优选3000-4000g/mol的平均分子量;5-100mgKOH/g,优选10-60mg KOH/g,更优选15-50mg KOH/g,最优选25-35mgKOH/g的羟基值,其使用丙二醇作为起始剂制备;
- [0215] (ii) 伯羟基封端的聚醚多元醇,其具有100-10,000g/mol,优选1000-8000g/mol,更优选3000-6000g/mol,最优选4000-5000g/mol的平均分子量;5-100mg KOH/g,优选10-70mg KOH/g,更优选25-50mg KOH/g,最优选30-40mg KOH/g的羟基值。

[0216] (iii) 聚四氢呋喃 (PTHF), 其具有100-5000g/mol, 优选400-4000g/mol, 更优选600-2500g/mol, 最优选700-1500g/mol的平均分子量; 20-200mgKOH/g, 优选50-160mg KOH/g, 更优选80-140mg KOH/g, 最优选100-120mg KOH/g的羟基值, 其是伯羟基封端的。

[0217] 20. 根据实施方案18或19所述的贝斯, 其中所述二-或多异氰酸酯为脂族、脂环族或芳族二-或多异氰酸酯, 优选为芳族二-或多异氰酸酯, 更优选为4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,2'-MDI)、2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、萘二异氰酸酯(NDI)或其混合物。

[0218] 21. 根据实施方案12-20中任一项所述的贝斯, 其中所述聚氨酯层是发泡的或未发泡的, 优选是发泡的。

[0219] 22. 根据实施方案12-21中任一项所述的贝斯, 其中所述聚氨酯层是完全固化的。

[0220] 23. 一种制备无溶剂贝斯的方法, 所述方法包括如下步骤:

[0221] 1a) 提供基层层,

[0222] 2a) 在基层层上施加聚氨酯体系组分,

[0223] 3a) 固化所述聚氨酯体系组分以形成聚氨酯层; 或者

[0224] 所述方法包括如下步骤:

[0225] 1b) 提供剥离层;

[0226] 2b) 在剥离层上施加聚氨酯体系组分,

[0227] 3b) 对聚氨酯体系组分进行预固化,

[0228] 4b) 在预固化的聚氨酯体系组分上施加基层层,

[0229] 5b) 后固化所述聚氨酯体系组分以形成聚氨酯层,

[0230] 6b) 将剥离层与聚氨酯层分离。

[0231] 24. 根据实施方案23所述的方法, 其中所述聚氨酯层由1K聚氨酯体系或2K聚氨酯体系形成。

[0232] 25. 根据实施方案24所述的方法, 其中所述1K聚氨酯体系含有至少一种异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物作为树脂组分, 并通过NCO基团与来自填料结晶水或周围环境的湿气的反应而固化。

[0233] 26. 根据实施方案25所述的方法, 其中所述异氰酸酯封端的聚氨酯预聚物通过使多元醇或多元醇混合物与化学计量过量的二-或多异氰酸酯反应而获得。

[0234] 27. 根据实施方案26所述的方法, 其中所述多元醇为聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇或其混合物, 优选为聚醚多元醇或其混合物, 更优选为如下聚醚多元醇的混合物:

[0235] (i) 聚丙二醇, 其具有100-10,000g/mol, 优选1000-6000g/mol, 更优选1000-4000g/mol, 最优选1500-2500g/mol的平均分子量; 5-100mg KOH/g, 优选10-80mg KOH/g, 更优选40-70mg KOH/g, 最优选50-60mg KOH/g的羟基值; 和

[0236] (ii) 聚氧化乙烯, 其具有100-10,000g/mol, 优选1000-6000g/mol, 更优选2000-5000g/mol, 最优选3000-4000g/mol的平均分子量; 5-100mgKOH/g, 优选10-60mg KOH/g, 更优选15-50mg KOH/g, 最优选25-35mgKOH/g的羟基值, 其使用丙二醇作为起始剂制备。

[0237] (iii) 聚四氢呋喃 (PTHF), 其具有600-5000g/mol, 优选800-4000g/mol, 更优选1000-3500g/mol, 最优选1500-3000g/mol的平均分子量; 10-100mgKOH/g, 优选30-80mg

KOH/g,更优选40-70mg KOH/g,最优选45-65mgKOH/g的羟基值,其是伯羟基封端的。

[0238] 28.根据实施方案26或27所述的方法,其中所述二-或多异氰酸酯为脂族、脂环族或芳族二-或多异氰酸酯,优选为芳族二-或多异氰酸酯,更优选为4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,2'-MDI)、2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、萘二异氰酸酯(NDI)或其混合物。

[0239] 29.根据实施方案24所述的方法,其中所述2K聚氨酯体系包含单独包装的异氰酸酯组分(a)和多元醇组分(b)。

[0240] 30.根据实施方案29所述的方法,其中所述多元醇为聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇或其混合物,优选为聚醚多元醇或其混合物,更优选为如下聚醚多元醇的混合物:

[0241] (i) 聚氧化乙烯,其具有100-10,000g/mol,优选1000-8000g/mol,更优选2000-6000g/mol,最优选3000-4000g/mol的平均分子量;5-100mgKOH/g,优选10-60mg KOH/g,更优选15-50mg KOH/g,最优选25-35mgKOH/g的羟基值,其使用丙二醇作为起始剂制备;

[0242] (ii) 伯羟基封端的聚醚多元醇,其具有100-10,000g/mol,优选1000-8000g/mol,更优选3000-6000g/mol,最优选4000-5000g/mol的平均分子量;5-100mg KOH/g,优选10-70mg KOH/g,更优选25-50mg KOH/g,最优选30-40mg KOH/g的羟基值。

[0243] (iii) 聚四氢呋喃(PTHF),其具有100-5000g/mol,优选400-4000g/mol,更优选600-2500g/mol,最优选700-1500g/mol的平均分子量;20-200mgKOH/g,优选50-160mg KOH/g,更优选80-140mg KOH/g,最优选100-120mg KOH/g的羟基值,其是伯羟基封端的。

[0244] 31.根据实施方案29或30所述的方法,其中所述二-或多异氰酸酯为脂族、脂环族或芳族二-或多异氰酸酯,优选为芳族二-或多异氰酸酯,更优选为4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,2'-MDI)、2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、萘二异氰酸酯(NDI)或其混合物。

[0245] 32.根据实施方案23-31中任一项所述的方法,其中所述聚氨酯层是发泡的或未发泡的,优选是发泡的。

[0246] 33.根据实施方案23-32中任一项所述的方法,其中所述聚氨酯层是完全固化的。

[0247] 34.根据实施方案23-33中任一项所述的方法,其中步骤2a)和2b)通过刷涂、刮涂、喷涂进行,优选通过刮涂或喷涂进行。

[0248] 35.根据实施方案23-34中任一项所述的方法获得的无溶剂贝斯。

## 附图说明

[0249] 图1显示了使用本发明方法一施加1K PU体系的一个实施方案的示意图;

[0250] 图2显示了使用本发明方法一施加2K PU体系的一个实施方案的示意图;

[0251] 图3显示了使用本发明方法二施加1K PU体系的一个实施方案的示意图;

[0252] 图4显示了使用本发明方法二施加2K PU体系的一个实施方案的示意图。

[0253] 各图中的附图标记具有如下含义:

[0254] 1 基层

[0255] 2 涂布机

[0256] 3 烘箱

[0257] 3' 预固化烘箱

[0258] 3" 后固化烘箱

[0259] 4 PU贝斯

[0260] 5 剥离层

[0261] 现在将参照图1-4更详细地描述根据本发明方法的优选实施方案。

[0262] 图1显示了根据本发明方法一的施加1K PU体系的实施方案的示意图。如图1所示,基底层1和剥离层5分别缠绕在不同的卷轴上。当涂覆时,基底层1和剥离层5分别从卷轴上展开,使得基底层1位于剥离层5上。1K PU体系经由涂布机2施加到位于剥离层5上的基底层1上,然后进入烘箱3,在其中进行固化,然后分离剥离层5,得到PU贝斯4,得到的PU贝斯4可缠绕在卷轴上。

[0263] 图2显示了根据本发明方法一的施加2K PU体系的实施方案的示意图。如图1所示,基底层1和剥离层5分别缠绕在不同的卷轴上。当涂覆时,基底层1和剥离层5分别从卷轴上展开,使得基底层1位于剥离层5上。2K PU体系经由涂布机2施加到位于剥离层5上的基底层1上,然后进入烘箱3,在其中进行固化,然后分离剥离层5,得到PU贝斯4,得到的PU贝斯4可缠绕在卷轴上。其中,在经由涂布机2将2K PU施加到基底层1上之前,使用低压混合机(未示出)将组分(a)和(b)混合。所用的低压混合机可为GJJF涂布线上料机,浙江海峰自动化设备有限公司。

[0264] 图3显示了根据本发明方法二的施加1K PU体系的实施方案的示意图。如图3所示,剥离层5缠绕在卷轴上。当涂覆时,剥离层5从卷轴上展开,1KPU体系经由涂布机2施加到剥离层5上,然后进入预固化烘箱3',在其中进行预固化,然后基底层1从卷轴上展开,层叠在未充分固化的聚氨酯层上,然后进入后固化烘箱3"中,在其中进行后固化,将得到的PU贝斯4与剥离层5剥离,得到的PU贝斯4和剥离层5可分别缠绕在卷轴上。

[0265] 图4显示了根据本发明方法二的施加2K PU体系的实施方案的示意图。如图4所示,剥离层5缠绕在卷轴上。当涂覆时,剥离层5从卷轴上展开,2KPU体系经由涂布机2施加到剥离层5上,然后进入预固化烘箱3',在其中进行预固化,然后基底层1从卷轴上展开,层叠在未充分固化的聚氨酯层上,然后进入后固化烘箱3"中,在其中进行后固化,将得到的PU贝斯4与剥离层5剥离,得到的PU贝斯4和剥离层5可分别缠绕在卷轴上。其中,在经由涂布机2将2K PU施加到剥离层5上之前,使用低压混合机(未示出)将组分a和b混合。所用的低压混合机可为GJJF涂布线上料机,浙江海峰自动化设备有限公司。

[0266] 下文通过实施例进一步阐述本发明,而不限制其范围。

## 实施例

[0267] 材料:

[0268] 多元醇#1:聚丙二醇,分子量1500-2500g/mol,OH值50-60mg KOH/g;

[0269] 多元醇#2:通过使用氧化乙烯作为重复单元,使用丙二醇作为起始剂制备,由氧化乙烯以伯羟基封端,分子量3000-4000g/mol,OH值25-35mg KOH/g;

[0270] 多元醇#3:伯羟基封端的聚醚多元醇,分子量4000-5000g/mol,OH值30-40mg KOH/g;

[0271] 多元醇#4:以伯羟基封端的四氢呋喃聚合的聚醚多元醇,分子量1800-2200g/mol,

OH值50-60mg KOH/g;

[0272] 多元醇#5:以伯羟基封端的四氢呋喃聚合的聚醚多元醇,分子量800-1200g/mol, OH值100-120mg KOH/g;

[0273] 扩链剂#1:1,4-丁二醇

[0274] 扩链剂#2:乙二醇

[0275] 异氰酸酯#1:获自巴斯夫公司的Lupranat MI;

[0276] 异氰酸酯#2:异氰酸酯预聚物, NCO含量~12.8%,基于Lupranat MS和OH值为56mg KOH/g的聚四氢呋喃;

[0277] Lupranat MP 102:获自巴斯夫公司;

[0278] 催化剂#1:2,2-二吗啉基二乙醚 (DMDEE, CAS号:6425-39-4);

[0279] 催化剂#2:获自巴斯夫公司的Additive CX 93600;

[0280] 催化剂#3:新癸酸, 锌盐;

[0281] 催化剂#4:三亚乙基二胺 (33%) 和二丙二醇 (67%);

[0282] 剥离层:获自Favini的Favini B100。

[0283] Haptex CC 6945/90C-CH是巴斯夫公司生产的固体含量为34.5%的水基PUD。

[0284] Permutex PP-39-611是斯塔尔公司生产的黑色颜料, 固体含量为20.0%。

[0285] Permutex RM 4456是斯塔尔公司生产的固体含量为28.0%的斯塔尔增稠剂。

[0286] Astacin Hardener CI是巴斯夫公司生产的异氰酸酯型水性交联剂, 异氰酸酯基团含量约12%。

[0287] Astacin Hardener CA是巴斯夫公司生产的聚碳化二亚胺型水性交联剂。

[0288] Byk348是BYK生产的固体含量为100%的BYK型润湿剂。

[0289] JF-S-AY8050来自浙江华峰合成树脂有限公司。

[0290] JF-A-5035来自浙江华峰合成树脂有限公司。

[0291] 高F鞋材贝斯来自福建博艺新材料有限公司。

[0292] Paliogen Black L 0086获自巴斯夫公司。

[0293] 0.65丝光线(阿迪布)来自海宁安裕纺织品有限公司, 织物组成:100%全涤纶丝。

[0294] 实施例1:使用方法一制备1KPU贝斯:直接涂覆在织物上

[0295] 如图1所示,将具有表1所示原料组成的聚氨酯预聚物通过刮刀涂布到0.65丝光线(阿迪布)织物上,厚度间隙设置为250 $\mu$ m,然后在烘箱中固化15分钟,温度为70 $^{\circ}$ C,湿度控制为80%。然后,将所得PU贝斯与剥离层分离。

[0296] 表1 1K聚氨酯预聚物的原料组成

[0297]

	重量份
异氰酸酯#1	36.6
多元醇#1	11.7
多元醇#2	11.7
多元醇#4	40
CaCO <sub>3</sub>	30
催化剂#1	2
NCO/%	7.4

[0298] 实施例2:使用方法一制备2K PU贝斯:直接涂覆在织物上

[0299] 如图2所示,将表2所示的2K聚氨酯体系以350 $\mu\text{m}$ 的厚度通过刮刀涂布在0.65丝光绒(阿迪布)织物上,然后在100 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中加热10分钟。然后,将所得PU贝斯与剥离层分离。

[0300] 表2:2K聚氨酯体系的配方(重量份)

组分b	#1(发泡)	#2(密实)
多元醇#2	12.3	11.85
多元醇#3	15	14
多元醇#5	70	70
扩链剂#1	2	4
水	0.6	
催化剂#2	0.10	0.05
催化剂#3		0.10
组分a		
异氰酸酯#2	93.1	85.1
组分b:组分a	100:93	100:85

[0302] 实施例3:使用方法二制备1K PU贝斯:涂覆在剥离层上

[0303] 如图3所示,将表1所示的聚氨酯预聚物通过刮刀以250 $\mu\text{m}$ 的厚度涂布到剥离层上,在预固化烘箱3'中预固化5分钟,温度为80 $^{\circ}\text{C}$ ,湿度控制为80%;然后附着织物,然后在后固化烘箱3''中后固化15分钟,温度为90 $^{\circ}\text{C}$ ,湿度控制为80%。然后,将所得PU贝斯与剥离层分离。

[0304] 实施例4:使用方法二制备2K PU贝斯:涂覆在剥离层上

[0305] 如图4所示,将表2所示的2K聚氨酯体系通过刮刀涂布在剥离层上,厚度为350 $\mu\text{m}$ ,在预固化烘箱3'中在100 $^{\circ}\text{C}$ 下预固化5分钟;然后附着织物,然后在后固化烘箱3''中在120 $^{\circ}\text{C}$ 下后固化10分钟。然后,将所得PU贝斯与剥离层分离。

[0306] 实施例5:使用方法二制备2K PU贝斯:喷涂在剥离层上,

[0307] 将表3所示的2K聚氨酯体系借助Hennecke高压机喷涂在剥离层上,厚度为350 $\mu\text{m}$ ,在预固化烘箱3'中在100 $^{\circ}\text{C}$ 下固化5分钟;然后附着织物,然后在后固化烘箱3''中在120 $^{\circ}\text{C}$ 下后固化10分钟。然后,将所得PU贝斯与剥离层分离。

[0308] 表3:2K聚氨酯体系的喷涂配方(重量份)

组分b	#3(密实)
多元醇#2	51.4
多元醇#3	40
扩链剂#1	5.0
扩链剂#2	3.6
催化剂#3	0.1
催化剂#4	0.9
组分a	

Lupranate MP 102	56.5
组分b:组分a	100:56

[0310] 性能评价

[0311] 表4:水性面层#1配方的刮涂配方(重量份)

组分	份
Haptex CC 6945/90C-CH	100
Permutex PP-39-611	10
Permutex RM 4456	2.5
Astacin Hardener CI	3
Astacin Hardener CA	1
BYK 348	0.5

[0313] 表5:油性面层#2配方的刮涂配方(重量份)

组分	份
JF-S-AY8050	100
甲基乙基酮	80
PaliogenBlack L 0086	10

[0315] 表6:粘接层#3配方的刮涂配方(重量份)

组分	份
JF-A-5035	100
甲基乙基酮	80

[0317] 按照表4水性面层配方的刮涂配方或者表5油性面层配方的刮涂配方,顺序混合配料,然后应用100 $\mu$ m的厚度通过刀涂层在剥离层(离型纸Favini B100),随后在80 $^{\circ}$ C烘箱干燥2分钟,120 $^{\circ}$ C烘箱干燥2分钟。接下来,表6粘接层配方的刮涂配方100 $\mu$ m,然后在90 $^{\circ}$ C烘箱干燥6分钟,贴上不同的贝斯,并用压辊滚压后,再在120 $^{\circ}$ C烘箱干燥10分钟,从剥离层分离,得到最终得到合成革产品。

[0318] 表7:基于无溶剂贝斯的合成革性能

[0319]

贝斯	粘接层	面层	剥离强度 N/3cm	常温曲绕 10 万次
实施例 1: 1K PU 贝斯	粘接层#3	水性面层#1	60-70	无裂纹
实施例 2: 2K PU 贝斯	粘接层#3	水性面层#1	80-90	无裂纹
实施例 3: 1K PU 贝斯	粘接层#3	水性面层#1	60-70	无裂纹
实施例 4: 2K PU 贝斯	粘接层#3	水性面层#1	80-90	无裂纹
高 F 鞋材贝斯	粘接层#3	油性面层#2	60-70	无裂纹

[0320] 与现有技术对比,用无溶剂贝斯制备干法贴面的工艺,与传统的油性贝斯干法贴面的工艺类似。现有产线甚至可以直接从油性贝斯工艺切换到无溶剂贝斯工艺。从表7也可以看出,剥离和曲绕性能类似,其中2K PU贝斯制备得到的革样,性能更优。由于贝斯层几乎不含溶剂,最终成品革,溶剂残留更低。粘接层还可以选用双组分聚氨酯胶水,水性聚氨酯分散体等,最终可以得到基本不含有有机溶剂的合成革。

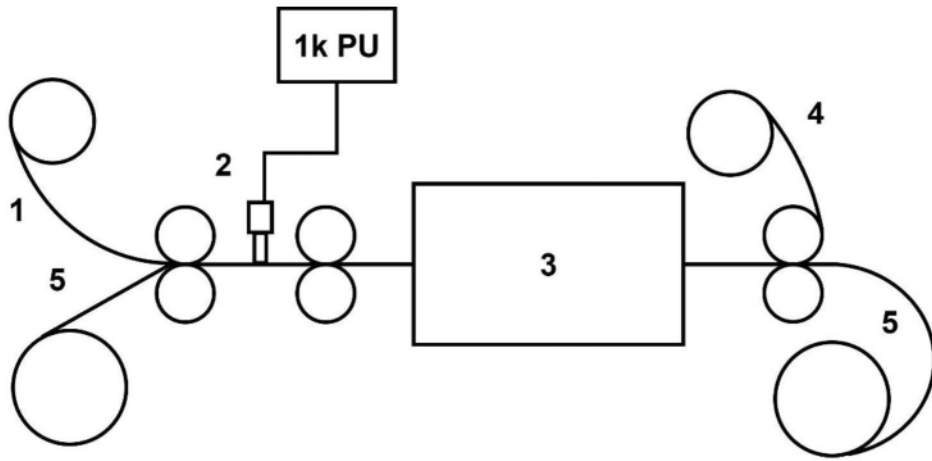


图1

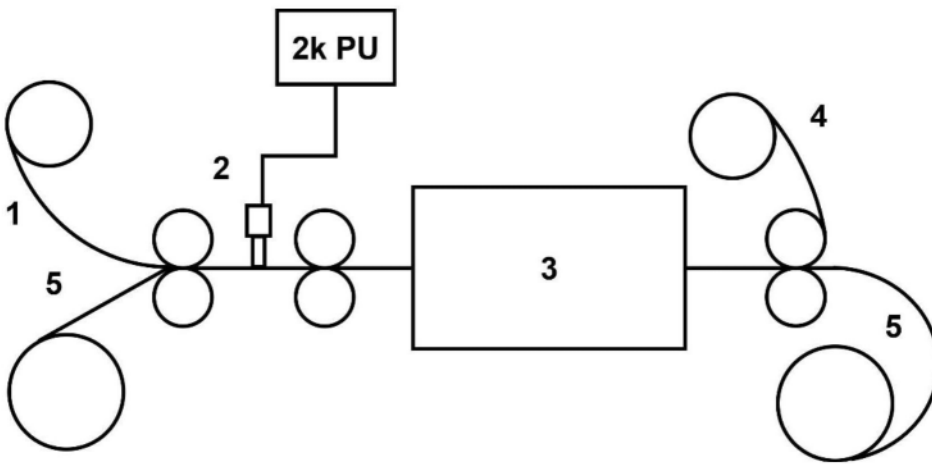


图2

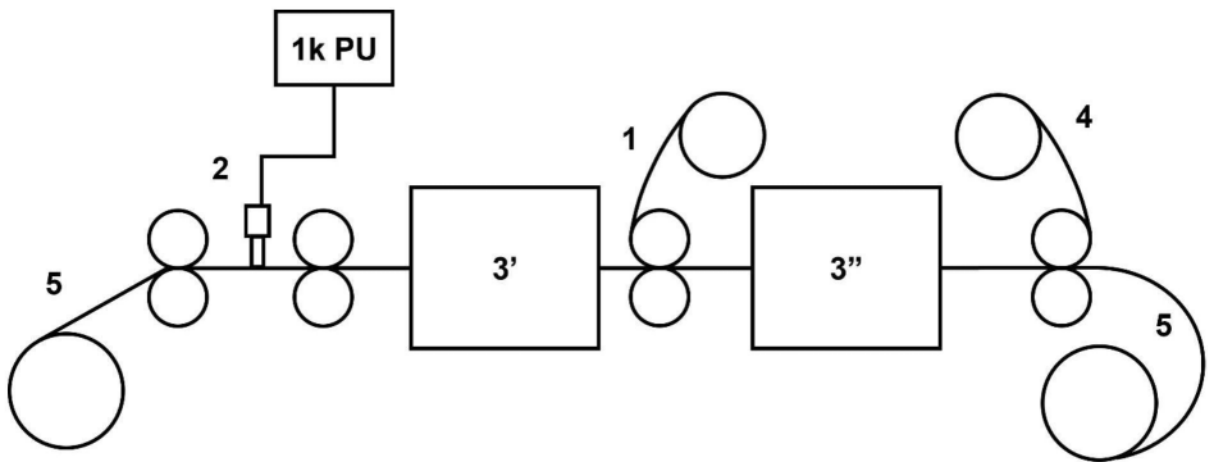


图3

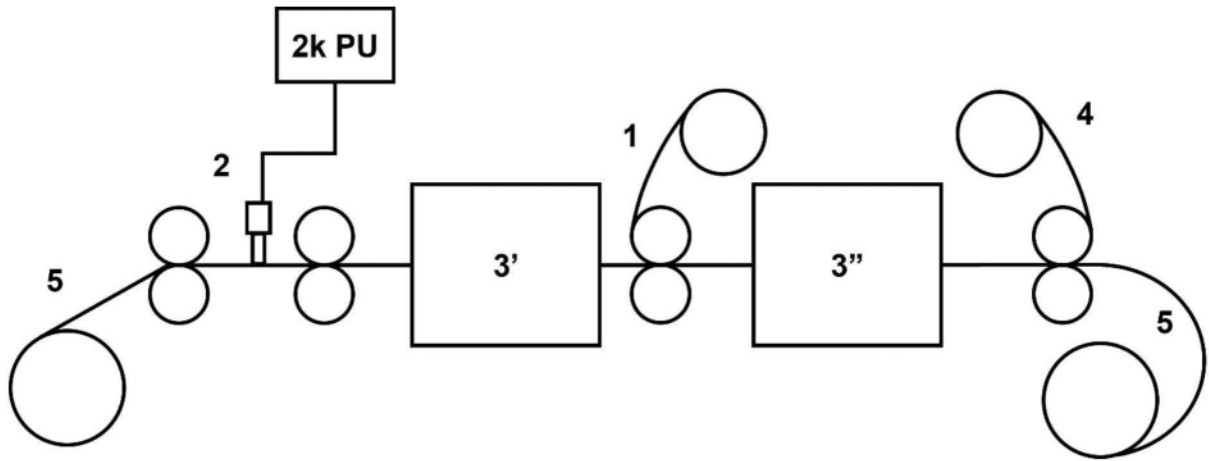


图4