



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I576484 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：101138547

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 19 日

(51)Int. Cl. : **D06M15/564 (2006.01)**

(30)優先權：2011/10/21 世界智慧財產權組織 PCT/CN2011/001754

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國

(72)發明人：艾爾尼奇 羅夫 IRNICH, ROLF (DE)；楊少軍 YANG, SHAOJUN (CN)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

(56)參考文獻：

TW 201014545A

CN 101484542A

DE 2908314A1

審查人員：陳進來

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：1 共 39 頁

(54)名稱

用於製造經塗佈織物之方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF COATED TEXTILES

(57)摘要

一種用於製造經塗佈織物之方法，其包括步驟：提供織物基材其含有第一個面及相對於第一個面為反側之第二個面；使織物基材的第一個面之至少一部份與可散佈的聚胺甲酸酯機械泡沫接觸；對相對於織物基材中已與聚胺甲酸酯機械泡沫接觸的第一個面為反側之第二個面之至少一部份施以減壓；及使已與織物基材接觸之聚胺甲酸酯機械泡沫固體化。本發明還關於經由此方法可得到之經塗佈織物，特別是合成皮革。

A process for the production of coated textiles comprises the steps of: providing a textile substrate having a first side and a second side opposing the first side; contacting at least a part of the first side of the textile substrate with a spreadable polyurethane mechanical foam; applying a reduced pressure to at least a part of the second side of the textile substrate opposing the first side which has been contacted with the polyurethane mechanical foam; and solidifying the polyurethane mechanical foam with which the textile substrate has been contacted. The invention further relates to a coated textile obtainable by such a process, in particular a synthetic leather.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：101138547

※ 申請日：101.10.19

※IPC 分類：D06M¹⁵364 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於製造經塗佈織物之方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF COATED
TEXTILES

二、中文發明摘要：

一種用於製造經塗佈織物之方法，其包括步驟：提供織物基材其含有第一個面及相對於第一個面為反側之第二個面；使織物基材的第一個面之至少一部份與可散佈的聚胺甲酸酯機械泡沫接觸；對相對於織物基材中已與聚胺甲酸酯機械泡沫接觸的第一個面為反側之第二個面之至少一部份施以減壓；及使已與織物基材接觸之聚胺甲酸酯機械泡沫固體化。本發明還關於經由此方法可得到之經塗佈織物，特別是合成皮革。

三、英文發明摘要：

A process for the production of coated textiles comprises the steps of: providing a textile substrate having a first side and a second side opposing the first side; contacting at least a part of the first side of the textile substrate with a spreadable polyurethane mechanical foam; applying a reduced pressure to at least a part of the second side of the textile substrate opposing the first side which has been contacted with the polyurethane mechanical foam; and solidifying the polyurethane mechanical foam with which the textile substrate has been contacted. The invention further relates to a coated textile obtainable by such a process, in particular a synthetic leather.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種使用減壓用於製造經塗佈織物之方法。本發明還關於經由此方法可得到之經塗佈織物，特別是合成皮革。

【先前技術】

經由用塑膠塗佈織物而製造合成皮革已知有一段時間。合成皮革是用在特別是例如作為鞋面材料、服飾的用品、製袋材料或室內裝飾部份。除了塑膠例如 PVC 之外，在此使用的主要塗佈材料是聚胺甲酸酯。用聚胺甲酸酯塗佈織物之一般已知原則是陳述在 W. Schröer, Textilveredlung [Textile Finishing] 1987, 22 (12), 459-467。凝聚法(coagulation process)的敘述另外可見於 "New Materials Permeable to Water Vapor", Harro Träubel, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1999, ISBN 3-540-64946-8, 42 至 63 頁。

在製造合成皮革中使用的主要方法是直接塗佈法、轉移塗佈法(間接塗佈)、及凝聚(溼式)法。不同於直接法，在轉移法中的塗層施加至暫時撐體上及隨後的層壓步驟，其中膜與織物基材合併並脫離暫時撐體(離型紙)。轉移法較宜使用於塗佈過程中不容許高拉伸應力的織物基材、或不是特別緊密的開放布料之織物基材。

在凝聚法中，織物基材通常塗佈含有聚胺甲酸酯在 DMF 中的溶液。在第二個步驟中，經塗佈的基材通過 DMF/水浴，其中水的比例逐步增加。在此發生聚胺甲酸酯的沈澱及微孔膜的形成。在此使用的事實上是 DMF 與水具有極佳的互溶性且 DMF 與水作為聚胺甲酸酯的溶劑/非溶劑對。

凝聚的聚胺甲酸酯塗層是使用特別在高品質的合成皮革，因為其具有相對良好的呼吸活性及皮革觸感。凝聚法的基本原則是基於使用合適的聚胺甲酸酯之溶劑/非溶劑對。凝聚法的一大優點是可以得到具有極佳的皮革觸感之微孔、呼吸活性的合成皮革。實例是例如合成皮革品牌 Clarino®及 Alcantara®。

凝聚法的一個缺點是必須使用大量的 DMF 作為有機溶劑。生產過程中為了使勞工暴露至 DMF 排放降至最低，必須採取額外的設計措施，與簡單的方法比較，其代表不可忽視地增加支出。而且，其必須廢棄或處理大量的 DMF/水混合物。此是有問題的，因為水與 DMF 形成共沸物且因此藉由蒸餾與增加的支出而分離。

為了避免使用 DMF，可以使用水性聚胺甲酸酯懸浮體。例如，US 2007/0259984 A1 係關於以聚胺甲酸酯聚脲為基質之新穎微孔塗層，及用於製造微孔塗層之方法，其中含有水性、陰離子型親水性聚胺甲酸酯分散體(I)及含有陽離子型親水性聚胺甲酸酯聚脲分散體之陽離子凝聚劑(II)之組成物經發泡並乾燥。

聚胺甲酸酯分散體泡沫之另一個實例是提供在 WO 2007/115781 A1，陳述用於傷口之生物醫學泡沫物件，其係經由噴灑聚合物分散體在傷口上而獲得。當聚合物分散體噴灑在傷口的表面上時，聚合物分散體轉化成三維成型體並調整成傷口的三維形狀，且除了覆蓋傷口的表面，其確保傷口在精確配合的方式以及在深度下被完整包覆。該生物醫學泡沫物件經報導特別合適用於處理慢性傷口。

US 2004/121113 A1 陳述一種合成皮革，其製造是經由將非織造或織造的織物以由非離子化的聚胺甲酸酯與外部安定化的表面活性劑所組成之水性聚胺甲酸酯分散體浸漬。經浸漬的織物隨後暴露至含有凝聚劑的水經足夠凝聚分散體之凝聚時間。該方法可以用於形成具有極佳溼層間黏合且可含不可溶多價陽離子有機酸的合成皮革。

在所謂的浸液法(dipping process)中，織物通常浸液在鹽溶液中，乾燥，浸液在聚胺甲酸酯分散體糊漿中，再度乾燥，浸漬在水中且隨後再度乾燥。但是，此方法很費力，因為牽涉大量的步驟且能量密集，因為大量的水需要移除。

還發現在浸液法中，經凝聚的聚胺甲酸酯分散體也駐留在織物纖維之間的空隙內。此導致經塗佈織物具有在許多應用中不希望有的堅硬手感，特別是對於合成皮革製造。

因此本發明的一個目的是提供一種改良的方法用於製造經塗佈織物，其具有較少的步驟、較低的能源消耗且不需要使用 DMF。

【發明內容】

本發明因此具有一目的，係提供經改善之用於製造經塗佈織物之製造方法，其具有少數步驟、低能量消耗及不需要使用 DMF。

根據本發明，此目的經由一種用於製造經塗佈織物之方法而達成，其包括步驟：

- 提供織物基材其含有第一個面及相對於第一個面為反側之第二個面；
- 使織物基材的第一個面之至少一部份與可散佈的聚胺甲酸酯機械泡沫接觸；
- 對相對於織物基材中已與聚胺甲酸酯機械泡沫接觸的第一個面為反側之第二個面之至少一部分施以減壓；及
- 使經與織物基材接觸之聚胺甲酸酯機械泡沫固體化。

訝異地發現泡沫體可承受減壓處理，在這個意義上其不會瓦解並可以作為泡沫體施用在基材上面及內部。所得的經塗佈織物在織物纖維之間顯示沒有聚胺甲酸酯。此導致柔軟手感。而且，根據本發明方法可以省除至多兩個浸漬及乾燥步驟。因此，在此方法中消耗較少的能源。

在一個較佳的具體實例中，本發明所請用於製造經

塗覆織物的方法可以以連續方法進行。

該聚胺甲酸酯機械泡沫較宜含有至少一種選自由陽離子型親水性聚胺甲酸酯、陰離子型親水性聚胺甲酸酯及非離子型親水性聚胺甲酸酯之聚胺甲酸酯所組成之群組。

該織物基材可以較宜從聚酯、尼龍(6 或 6,6)、棉、聚酯/棉混紡、羊毛、苧麻、彈性纖維、玻璃、熱塑性聚胺甲酸酯(TPU)、熱塑性烯烴(TPO)或類似者的纖維製成。該織物基材可以用染料、著色劑、顏料、UV 吸收劑、塑化劑、汙垢再沈積劑、潤滑劑、抗氧化劑、火焰抑制劑、流變性劑及類似者不論在塗佈前或後處理，但是較宜在塗佈前進行添加。

織物第一面的接觸，例如織物的上方與機械泡沫，可以藉由多種方式進行，例如噴塗、刮塗或從容器倒出。

關於聚胺甲酸酯機械泡沫，可散佈的泡沫之實例包括根據 DIN 53019 測定的黏度是 $\geq 0,1 \text{ Pa s}$ (20°C)至 $\leq 5 \text{ Pa s}$ (20°C)的泡沫。該可散佈的泡沫可以是部份凝聚。該機械泡沫是藉由在高速機械攪拌而獲得，也就是說引入高剪切力或藉由吹氣之膨脹，例如藉由吹入壓縮氣體。製備機械泡沫可以使用任何所要的機械攪拌、混合及分散技術進行。通常引入空氣，但是也可以使用氮氣及其他氣體。

該泡沫的密度範圍是例如在 $\geq 0.5 \text{ 克/立方公分}$ 至 $\leq 1.0 \text{ 克/立方公分}$ 。

水性分散體特別較宜以聚胺甲酸酯機械泡沫作為基質。通常，該聚胺甲酸酯聚合物沒有特別的限制，只要其可以溶解或分散在水中，「聚胺甲酸酯」一詞也包括聚胺甲酸酯-聚脲。聚胺甲酸酯(PUR)分散體及其製程的回顧文獻可以見於 Rosthauser & Nachtkamp, "Waterborne Polyurethanes, Advances in Urethane Science and Technology", Vol. 10, 121-162 頁(1987)。合適的分散體也陳述例如在 "Kunststoffhandbuch" [Plastics Handbook], Vol. 7, 2nd Edition, Hauser, 24 至 26 頁。

生產機械泡沫時，還較宜使用泡沫安定劑。可以使用商業上供應的泡沫安定劑，例如水溶性脂肪酸鹽胺類、磺基琥珀鹽胺類、烴磺酸鹽類或類皂化合物(脂肪酸鹽)，例如彼等其中親脂性基團含有從 12 至 24 個碳原子；特別是在烴基含有從 12 至 22 個碳原子之烴磺酸鹽類、在整個烴基含有從 14 至 24 個碳原子之烷基苯磺酸鹽類或含有從 12 至 24 個碳原子之脂肪酸鹽胺類或脂肪酸的類皂脂肪酸鹽類。

水溶性脂肪酸鹽胺類較宜是單-或二-(C2-3-烷醇)-胺類之脂肪酸鹽胺類。類皂脂肪酸鹽類可以例如是鹼金屬鹽、胺鹽或未經取代的銨鹽。可以考慮的脂肪酸是一般已知的化合物，例如月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、油酸、硬脂酸、蓖麻油酸、二十二烷酸或花生酸，或商業化的脂肪酸例如可可脂肪酸、牛油脂肪酸、大豆脂肪酸

或商業化的油酸，以及其氫化產物。

該泡沫安定劑有利於是彼等其在發泡條件或在使用條件下不會分解。較宜使用磺基琥珀醯胺及硬脂酸銨之混合物。該磺基琥珀醯胺及硬脂酸銨之混合物較宜含有從 20 至 60 重量%的硬脂酸銨，特別較宜從 30 至 50 重量%的硬脂酸銨，且較宜從 80 至 40 重量%的磺基琥珀醯胺，特別較宜從 70 至 50 重量%的磺基琥珀醯胺，該重量百分比是以兩種泡沫安定劑的非揮發性成份為基準且在兩者中的重量%之總和是 100 重量%。

根據本發明使用的水性聚胺甲酸酯分散體之組成成份可以是下列：

1)有機二-及/或多異氰酸酯例如四亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、2-甲基五亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基-六亞甲基二異氰酸酯(THDI)、十二亞甲基二異氰酸酯、1,4-二異氰酸基環己烷、3-異氰酸基甲基-3,3,5-三甲基環己基異氰酸酯(異佛酮二異氰酸酯=IPDI)、4,4'-二異氰酸基二環己基甲烷(Desmodur®W)、4,4'-二異氰酸基-3,3'-甲基二環己基甲烷、4,4'-二異氰酸基-2,2-二環己基丙烷、1,4-二異氰酸基苯、2,4-或2,6-二異氰酸基甲烷或這些異構物之混合物、4,4'-、2,4-或2,2'-二異氰酸基二苯基甲烷或這些異構物之混合物、4,4'-、2,4'-或2,2'-二異氰酸基-2,2-二苯基丙烷-對二甲苯二異氰酸酯及 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基-間或對二甲苯二異氰酸酯(TMXDI)、及由這些化合物所組成之混合物。基

於改質之目的，可以使用上述二異氰酸酯類之少量三聚物、胺甲酸酯、縮二脲、脲甲酸酯或脲二酮。特別較宜是 MDI、Desmodur W、HDI 及/或 IPDI。

2)每個分子含有 1 至 8、較宜 1.7 至 3.5 個羥基且(平均)分子量至多 16,000 克/莫耳、較宜至多 4000 克/莫耳之多羥基化合物。可以考慮在各情形中定義的低分子量多羥基化合物，例如乙二醇、1,2-、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、三羥甲基丙烷、甘油、1 肼+2 丙二醇反應之產物及分子量是 350 克/莫耳至 10,000 克/莫耳、較宜 840 克/莫耳至 3000 克/莫耳之寡聚或聚合羥基化合物。

相對高分子量羥基化合物包括羥基聚酯、羥基聚醚、羥基聚硫醚、羥基聚醋酸酯、羥基聚碳酸酯及/或羥基聚酯醯胺其本身已知於聚胺甲酸酯化學，較宜是彼等具有平均分子量是 350 克/莫耳至 4000 克/莫耳者，特別較宜是彼等具有平均分子量是 840 克/莫耳至 3000 克/莫耳者。特別較宜是羥基聚碳酸酯及/或羥基聚醚類。當其使用時，可以製備對水解具有特別安定性的凝聚物。

3a)含有酸基及/或在鹽形式的酸基及至少一異氰酸酯-反應性基（例如 OH 或 NH_2 基）的離子或潛在離子型親水劑。實例是乙二胺- β -乙基磺酸之 Na 鹽(AAS 鹽溶液)、二羥甲基丙酸(DMPA)、二羥甲基丁酸、羥基特戊酸、或 1 莫耳二胺(較宜是異佛酮二胺)及 1 莫耳 α,β -

不飽和羧酸（較宜是丙烯酸）之加成物。

3b)分子量是 300 克/莫耳至 5000 克/莫耳在單-及/或二官能基聚環氧乙烷或聚環氧乙烷-聚氧丙烷醇形式之非離子型親水劑。特別較宜是以正丁醇為基質含有 35 至 85 重量%的環氧乙烷單元且分子量是 900 克/莫耳至 2500 克/莫耳之單羥基-官能基的環氧乙烷/環氧丙烷聚醚類。較宜是含有至少 3 重量%，特別是至少 6 重量%的非離子型親水劑。

4)異氰酸酯基的阻滯劑例如肟(丙酮肟、丁酮肟或環己酮肟)、二級胺類(二異丙胺、二環己胺)、NH-酸性雜環物質(3,5-二甲基吡唑、咪唑、1,2,4-三唑)、CH-酸性酯類(丙二酸 C1-4-烷酯、醋酸酯類)或內鹽胺類(ϵ -己內鹽胺)。特別較宜是丁酮肟、二異丙胺及 1,2,4-三唑。

5)聚胺類作為內建鏈延伸劑。這些包括例如在 6)討論的聚胺類。在 3a)討論的二胺基-官能親水劑也合適併入作為內建鏈延伸劑。

6)聚胺交聯劑。這些較宜是脂族或環脂族二胺類，如果需要時，雖然也可能使用三官能基的聚胺類或多官能基的聚胺類以便達到特定的性質。通常，可能使用含有其他官能基例如 OH 基的聚胺類。該聚胺交聯劑，其不是在正常或稍高的環境溫度例如 20°C 至 60°C 併入聚合物主鏈中，是在反應性分散體製備期間立即或在後續時間點混合。合適的脂族聚胺類之實例是乙二胺、1,2-及 1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,6-己二胺、2,2,4-及 2,4,4-

三甲基己二胺之混合物、2-甲基戊二胺及二乙三胺。

該分散體可以含有凝聚劑。凝聚劑是一種鹽或酸，例如有機酸之銨鹽，其造成聚胺甲酸酯在某些條件下凝聚，例如特定的溫度。這些物質包括產生酸的化學劑，也就是一種物質其在室溫下不是酸，但溫熱後變成酸。此種化合物之某些實例包括乙二醇二醋酸酯、乙二醇甲酸酯、二乙二醇甲酸酯、檸檬酸三乙酯、檸檬酸單硬脂酯及有機酸酯。

凝聚劑較宜存在於組成物中的量是 1 重量%至 10 重量%，以分散體之固體含量為基準。

藉由對相對於織物基材中已與聚胺甲酸酯機械泡沫接觸的第一個面為反側之第二個面之至少一部分施以減壓，該機械泡沫被吸收或吸入織物內。此可在織物的對應部份藉由放置真空室而進行。

最後，使已與織物基材接觸之聚胺甲酸酯機械泡沫固體固化。固體化可以藉由乾燥、加熱及/或藉由其他凝聚劑的作用而發生。其他凝聚劑之實例包括鹽溶液。

【實施方式】

下面將陳述本發明的其他具體實例及方面。其可以自由組合，除非文中另外指明。

在根據本發明方法的一個具體實例中，使用的織物基材是以天然及/或合成纖維為基質之機織織物、針織織物或不織布。該織物基材特別較宜是不織布(短纖維

不織布、微纖維不織布等)。

在根據本發明方法的另一個具體實例中，該聚胺甲酸酯機械泡沫含有陰離子及/或非離子型親水性聚胺甲酸酯其係可得自：

A)從下列製備異氰酸酯-官能的預聚合物

A1)有機聚異氰酸酯

A2)數量平均分子量 ≥ 400 克/莫耳至 ≤ 8000 克/莫耳，較宜 400 克/莫耳至 ≤ 6000 克/莫耳且特別較宜 ≥ 600 克/莫耳至 ≤ 3000 克/莫耳，且 OH 官能度是 ≥ 1.5 至 ≤ 6 ，較宜 ≥ 1.8 至 ≤ 3 ，特別較宜 ≥ 1.9 至 ≤ 2.1 的聚合多元醇，及

A3)選擇性的分子量 ≥ 32 至 ≤ 400 克/莫耳的羥基-官能化合物，及

A4)選擇性的異氰酸酯-反應性、陰離子或潛在陰離子型及/或選擇性的非離子型親水劑，

B)全部或部份自由 NCO 基的後續反應

B1)選擇性地與分子量是 ≥ 32 至 ≤ 400 克/莫耳的胺基-官能化合物及/或

B2)異氰酸酯-反應性，較宜是胺基-官能基、陰離子或潛在陰離子型親水劑

在步驟 B)之前、期間或之後，鏈延伸、並分散所得的預聚合物在水中，其中存在的任何潛在離子基經由與中和劑之部份或完全反應而轉化成離子形式。

為了達到陰離子型親水作用，需要使用親水劑進行

A4)及/或 B2)，該親水劑含有至少一個對 NCO 為反應性的基團，例如胺基、羥基或硫醇基，並另含 -COO^- 或 -SO_3^- 或 -PO_3^{2-} 作為陰離子基或其完全或部份質子化的酸形式作為潛在的陰離子基。

較佳的水性、陰離子型聚胺甲酸酯分散體具有低度的水性陰離子基，較宜是每 100 克固體樹脂 0.1 至 12 毫當量。

為了達到良好的沈降安定性，特定聚胺甲酸酯分散體之數量平均粒子大小較宜低於 750 毫微米，特別較宜低於 500 毫微米且非常特別較宜低於 400 毫微米，經由雷射關聯光譜法測定。

在製備 NCO-官能預聚合物期間，在成份 A1)化合物中的 NCO 基對成份 A2)至 A4)化合物中的 NCO-反應性基例如胺基、羥基或硫醇基之比例是 1.05 至 3.5，較宜 1.2 至 3.0，特別較宜 1.3 至 2.5。

在步驟 B)中的胺基-官能化合物的使用量使這些化合物中的異氰酸酯-反應性胺基對預聚合物中的自由態異氰酸酯基之當量比例是 40 至 150%，較宜介於 50 及 125 %，特別較宜介於 60 及 120 %。

合適的成份 A1)之聚異氰酸酯是含有 NCO 官能度是 2 的芳族、芳脂族、脂族或環脂族的聚異氰酸酯，其本身是從事此項技藝者已知。

此類合適的聚異氰酸酯之實例是 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、異構的雙(4,4'-異氰酸酯基環己基)甲烷或其含任何所要的異構物量之混合物、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-伸甲苯基二異氰酸酯、1,5-伸萘基二異氰酸酯、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-異氰酸基丙-2-基)苯(TMXDI)、1,3-雙(異氰酸基甲基)苯(XDI)、及含有 C1-C8-烷基的 2,6-二異氰酸基己酸烷酯(離胺酸二異氰酸酯)。

除了上述聚異氰酸酯之外，也可能比例地使用含有脲二酮、三聚異氰酸酯、胺甲酸酯、脲甲酸酯、縮二脲、亞胺基嘓唑二吡二酮結構之改質的二異氰酸酯類及每分子含有超過 2 個 NCO 基的未改質聚異氰酸酯，例如 4-異氰酸基甲基辛烷 1,8-二異氰酸酯(三異氰酸壬酯)或三苯基甲烷 4,4',4''-三異氰酸酯。

這些上述種類的較佳聚異氰酸酯或聚異氰酸酯混合物，只含脂族及/或環脂族鍵結的異氰酸酯基且混合物之平均 NCO 官能度是 2 至 4，較宜 2 至 2.6 且特別較宜 2 至 2.4。

在 A1)中特別較宜使用 1,6-六亞甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、異構的雙(4,4'-異氰酸酯基環己基)甲烷及其混合物。

在 A2)中使用的聚合多元醇具有數量平均分子量 M_n 是 400 至 8000 克/莫耳，較宜 400 至 6000 克/莫耳且

特別較宜 600 至 3000 克/莫耳。這些較宜具有 OH 官能度 1.5 至 6, 特別較宜 1.8 至 3, 非常特別較宜 1.9 至 2.1。

此種聚合性多元醇是在聚胺甲酸酯塗料技藝中本身已知的聚酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚胺甲酸酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯-聚丙烯酸酯多元醇、聚胺甲酸酯聚丙烯酸酯多元醇、聚胺甲酸酯聚醚多元醇、聚胺甲酸酯聚碳酸酯多元醇及聚酯聚碳酸酯多元醇。其可以個別或與在 A2) 中的其他種在任何所要的混合物中使用。

此種聚酯多元醇是本身已知的二-及選擇性地三-及四元醇與二-及選擇性地三-及四羧酸或羥基羧酸或內酯類之聚縮合物。代替自由態多元羧酸, 也可能使用對應的聚羧酸酐或低碳醇類之對應的聚羧酸酯用於製備聚酯類。

合適的二醇類之實例是乙二醇、丁二醇、二甘醇、三甘醇、聚伸烷基二醇例如聚乙二醇、以及 1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇及異構物、新戊二醇或新戊二醇羥基戊酸酯, 其中較宜是 1,6-己二醇及異構物、新戊二醇或新戊二醇羥基戊酸酯。此外, 也可能使用多元醇類例如三羥甲基丙烷、甘油、赤蘚醇、新戊四醇、三羥甲基苯或參羥基乙基三聚異氰酸酯。

可以使用的二羧酸類是鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸、環己

二羧酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、戊二酸、四氯鄰苯二甲酸、馬來酸、富馬酸、衣康酸、丙二酸、辛二酸、壬二酸、2-甲基琥珀酸、3,3-二乙基酸及/或 2,2-二甲基苯甲酸。對應的酸酐也可以使用作為酸源。

只要待酯化的多元醇之平均官能基是 >2 ，另外也可以使用單羧酸例如苯甲酸及己烷甲酸。

較佳的酸是上述種類之脂族或芳族酸。特別較佳是己二酸、間苯二甲酸及選擇性的 1,2,4-苯三甲酸。

在製備含有末端羥基的聚酯多元醇中可以隨之使用作為反應參與物的羥基羧酸是例如羥基己酸、羥基丁酸、羥基癸酸、羥基硬脂酸及類似者。合適的內酯類是己內酯、丁內酯及同系物。較宜是己內酯。

含羥基的聚碳酸酯類，較宜是聚碳酸酯二醇類，具有數量平均分子量 M_n 是 400 至 8000 克/莫耳，較宜是 600 至 3000 克/莫耳，也可以在 A2) 使用。這些可得自碳酸衍生物例如碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或光氣與多元醇較宜是二醇類之反應。

此種二醇類之實例是乙二醇、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-1,3-戊二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、雙酚 A 及上述種類經內酯改良的二醇。

該聚碳酸酯二醇類較宜含有 40 至 100 重量%的己二醇，較宜是 1,6-己二醇及/或己二醇衍生物。此種己二

醇衍生物是以己二醇為基質，除了末端 OH 之外，含有酯或醚基。此種衍生物可得自己二醇與過量己內酯之反應或己內酯與其本身醚化而得到二-或三己二醇。

代替或除了純的聚碳酸酯二醇類之外，也可能在 A2) 中使用聚醚聚碳酸酯二醇類。

含有羥基的聚碳酸酯較宜有直鏈結構。

聚醚多元醇類也可以在 A2) 中使用。

合適的聚醚多元醇類是例如本身已知於聚胺甲酸酯化學中的聚伸丁二醇聚醚類，其可得自四氫呋喃藉由陽離子型開環之聚合反應。

同樣合適的聚醚多元醇類是氧化苯乙烯、環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷及/或環氧氯丙烷對二-或多官能基起始劑分子之本身已知的加成產物。以至少部份加成環氧乙烷至二-或多官能基起始劑分子為基質之聚醚多元醇類也可以作為成份 A4) 使用(非離子型親水劑)。

可以使用的合適起始劑分子是先前技藝已知的全部化合物，例如水、丁基二甘醇(butyl diglycol)、甘油、二甘醇、三羥甲基丙烷、丙二醇、山梨糖醇、乙二胺、三乙醇胺、1,4-丁二醇。較佳的起始劑分子是水、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇及丁基二甘醇。

聚胺甲酸酯分散體之特別較佳的具體實例含有作為成份 A2) 之聚碳酸酯多元醇類與聚伸丁二醇多元醇類之混合物，其中聚碳酸酯多元醇類在此混合物中的比例是 20 至 80 重量%且聚伸丁二醇多元醇類的比例是 80

至 20 重量%。較宜比例是 30 至 75 重量%的聚伸丁二醇多元醇類及比例是 25 至 70 重量%的聚碳酸酯多元醇類。特別較宜比例是 35 至 70 重量%的聚伸丁二醇多元醇類及比例是 30 至 65 重量%的聚碳酸酯多元醇類，在各情形中，先決條件是聚碳酸酯多元醇類及聚伸丁二醇多元醇類之重量百分比的總和是 100%且聚碳酸酯多元醇類及聚伸丁二醇多元醇類在成份 A2)中的比例是至少 50 重量%。較宜 60 重量%且特別較一至少 70 重量%。

成份 A3)之化合物具有分子量是 62 至 400 克/莫耳。

在該分子量範圍內的多元醇類含有至多 20 個碳原子，例如乙二醇、二甘醇、三甘醇、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)、氫化雙酚 A (2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷)、三羥甲基丙烷、甘油、新戊四醇及其與另一者之任何所要的混合物，可以在 A3)中使用。

也合適的是在該分子量範圍內的酯二醇類，例如 α -羥基丁基- ε -羥基己酸酯類、 ω -羥基己基- γ -羥基丁酸酯類、 β -羥基乙基己二酸酯或 β -羥基乙基對苯二甲酸酯。

另外，單官能、異氰酸酯-反應性、含羥基的化合物也可以在 A3)中使用。此種單官能化合物的實例是乙醇、正丁醇、乙二醇單丁基醚、二甘醇單甲基醚、乙二醇單丁基醚、二甘醇單丁基醚、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-癸醇、1-十六烷醇。

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

成份 A4)之陰離子型或潛在陰離子型親水化合物係指含有至少一個異氰酸酯-反應性基例如羥基，及至少一個官能度例如 $-\text{COO}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 、 $-\text{PO}(\text{O}^-\text{M}^+)_2$ ，其中 M^+ 是例如金屬陽離子、 H^+ 、 NH_4^+ 、 NHR_3^+ ，其中 R 在各情形中可以是 C1-C12-烷基、C5-C6-環烷基及/或 C2-C4-羥基烷基，其與水性介質作用時進入 pH-相關性解離平衡且在此方式下可以是負電荷或中性之所有化合物。合適的陰離子型或潛在陰離子型親水化合物是單-及二羥基羧酸、單-及二羥基磺酸、及單-及二羥基磷酸及其鹽類。此種陰離子型或潛在陰離子型親水劑之實例是二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸、羥基三甲基乙酸、蘋果酸、檸檬酸、乙醇酸、乳酸及 2-丁二醇與 NaHSO_3 之丙氧基化的加成物，例如陳述在 DE-A 2 446 440, pages 5 - 9, 式 I-III。成份 A4)之較佳的陰離子型或潛在陰離子型親水劑是上述種類其含有羧酸酯或羧酸基及/或磺酸酯基。

特別較佳的陰離子型或潛在陰離子型親水劑 A4)是彼等其含有羧酸酯或羧酸基作為離子或潛在離子基，例如二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸及羥基三甲基乙酸或其鹽類。

成份 A4)之合適的非離子型親水化合物是例如聚氧基伸烷基醚類其含有至少一個羥基或胺基，較宜至少一個羥基。

實例是單羥基官能-聚環氧烷聚醚醇類，每個分子含有統計平均 5 至 70，較宜 7 至 55 個環氧乙烷單元之單羥基-官能基，在本身已知的方法中經由烷氧基化合適的起始劑分子而可達成（例如在 Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], 4th Edition, Volume 19, Verlag Chemie, Weinheim pp. 31-38）。

這些是純的聚環氧乙烷醚類或混合的聚環氧烷醚類，其含有至少 30 莫耳%的環氧乙烷單元，較宜至少 40 莫耳%，以存在的全部環氧烷單元為基準。

特別較佳的非離子型化合物是單官能混合的聚環氧烷聚醚類，其含有 40 至 100 莫耳%的環氧乙烷單元及 0 至 60 莫耳%的環氧丙烷單元。

此種非離子型親水劑之合適的起始劑分子是飽和的單醇類，例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、異構的戊醇、己醇、辛醇及壬醇、正癸醇、正十二烷醇、正十四烷醇、正十六烷醇、正十八烷醇、環己醇、異構的甲基環己醇或羥基甲基環己烷、3-乙基-3-羥基甲基辛烷或四氫呋喃醇、二甘醇單烷基醚類例如二甘醇單丁基醚、不飽和的醇類例如烯丙基醇、1,1-二甲基烯丙基醇或油醇、芳族醇類例如酚、異

構的苯甲酚或甲氧基酚、芳脂族醇類例如苜醇、茴香醇或肉桂醇、二級單胺類例如二甲胺、二乙胺、二丙胺、二異丙胺、二丁胺、雙(2-乙基己基)胺、N-甲基-及 N-乙基環己胺或二環己胺、及雜環二級胺類例如嗎福林、吡咯啉、哌啉或 1H-吡唑。較佳的起始劑分子是上述種類之飽和單醇類。特別較宜使用二甘醇單丁基醚或正丁醇作為起始劑分子。

合適用於烷氧基化反應的環氧烷類特別是環氧乙烷及環氧丙烷，其可以在任何所要的順序或作為混合物在烷氧基化反應中使用。

二-或多胺類例如 1,2-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-及 2,4,4-三甲基己二胺之異構物混合物、2-甲基戊二胺、二伸乙基三胺、三胺基壬烷、1,3-及 1,4-伸二甲苯基二胺、 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基-1,3-及-1,4-伸二甲苯基二胺及 4,4-二胺基二環己基甲烷及/或二甲基乙二胺可以作為成份 B1)使用。也可能使用胍或醯胍例如己二酸醯胍。較宜是異佛酮二胺、1,2-乙二胺、1,4-二胺基丁烷、胍及二伸乙基三胺。

此外，除了一級胺基也含有二級胺基，或除了胺基(一級或二級)也含有 OH 基的化合物，也可以作為成份 B1)使用。其實例是一級/二級胺類例如二乙醇胺、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、及烷醇胺類

例如 N-胺基乙基乙醇胺、乙醇胺、3-胺基丙醇及新戊醇胺。

另外，單官能的異氰酸酯反應性胺基化合物例如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、月桂胺、硬脂胺、異壬基氧基丙基胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、N-甲基胺基丙基胺、二乙基(甲基)胺基丙基胺、嗎福林、哌啶或其合適經取代的衍生物、從二(一級)胺類及單羧酸製成的鹽胺基胺類、二(一級)胺類之單酮亞胺類(monoketimes)、一級/三級胺類例如 N,N-二甲基氨基丙基胺也可以作為成份 B1)使用。

成份 B1)之較佳的化合物是 1,2-乙二胺、1,4-二胺基丁烷及異佛酮二胺。

成份 B2)之陰離子型或潛在陰離子型親水性化合物係指含有至少一個異氰酸酯反應性基較宜是胺基，及至少一個官能度例如 $-\text{COO}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 、 $-\text{PO}(\text{O}^-\text{M}^+)_2$ ，其中 M^+ 是例如金屬陽離子、 H^+ 、 NH_4^+ 、 NHR_3^+ ，其中 R 在各情形中可以是 C1-C12-烷基、C5-C6-環烷基及/或 C2-C4-羥基烷基，其與水性介質相互作用時進入 pH-相關性解離平衡且可以在此方式下是帶負電荷或中性之所有化合物。

合適的陰離子型或潛在陰離子型親水性化合物是單-及二胺基羧酸、單-及二胺基磺酸及單-及二胺基磷酸及其鹽類。此種陰離子型或潛在陰離子型親水劑之實例是 N-(2-胺基乙基)- β -丙胺酸、2-(2-胺基乙基胺基)-乙磺

酸、乙二胺丙基-或-丁基磺酸、1,2-或 1,3-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 與丙烯酸加成反應之產物(EP-A 0 916 647, 實施例 1)。另外, 環己基胺基丙烷磺酸(CAPA), 其係已知自 WO-A 01/88006, 可以作為陰離子型或潛在陰離子型親水劑使用。

成份 B2)之較佳的陰離子型或潛在陰離子型親水劑是彼等上述種類其含有羧酸鹽或羧酸基及/或磺酸鹽基者, 例如 N-(2-胺基乙基)- β -丙胺酸之鹽類、2-(2-胺基乙基胺基)乙磺酸之鹽類或 IPDA 與丙烯酸加成反應之產物(EP-A 0 916 647, 實施例 1)之鹽類。

該親水化作用也可以使用陰離子型或潛在陰離子型親水劑及非離子型親水劑之混合物進行。

在製備特定聚胺甲酸酯分散體之一個較佳具體實例中, 成份 A1)至 A4)及 B1)至 B2)是使用下面的量, 其中個別量的總計是達到 100 重量%:

5 至 40 重量%的成份 A1),

55 至 90 重量%的 A2),

0.5 至 20 重量%的成份 A3)與 B1)之總和,

0.1 至 25 重量%的成份 A4)與 B2)之總和, 其中使用 0.1 至 5 重量%從 A4)及/或 B2)的陰離子型或潛在陰離子型親水劑, 以成份 A1)至 A4)與 B1)至 B2)之總量為基準。

在製備特定聚胺甲酸酯分散體之一個特別較佳具

體實例中，成份 A1)至 A4)與 B1)至 B2)是使用下面的量，其中個別量的總計是達到 100 重量%：

5 至 35 重量%的成份 A1)，

60 至 90 重量%的 A2)，

0.5 至 15 重量%的成份 A3)與 B1)之總和，

0.1 至 15 重量%的成份 A4)與 B2)之總和，其中使用 0.2 至 4 重量%從 A4)及/或 B2)的陰離子型或潛在陰離子型親水劑，以成份 A1)至 A4)與 B1)至 B2)之總量為基準。

在製備特定聚胺甲酸酯分散體之一個非常特別較佳具體實例中，成份 A1)至 A4)與 B1)至 B2)是使用下面的量，其中個別量的總計是達到 100 重量%：

10 至 30 重量%的成份 A1)，

65 至 85 重量%的 A2)，

0.5 至 14 重量%的成份 A3)與 B1)之總和，

0.1 至 13.5 重量%的成份 A4)與 B2)之總和，其中使用 0.5 至 3.0 重量%從 A4)及/或 B2)的陰離子型或潛在陰離子型親水劑，以成份 A1)至 A4)與 B1)至 B2)之總量為基準。

陰離子型親水性聚胺甲酸酯分散體之製備可以在均勻相的一或多個步驟中，或部份在分散相的多步驟反應中進行。完全或部份 A1)至 A4)的多添加後，進行乳化或溶解步驟。如果需要時，隨後進行在分散相之其他多添加或改質。

從先前技藝已知的全部方法可以在此使用，例如預聚合物混合法、丙酮法或熔體分散法。較宜使用丙酮法。

經由丙酮法製備時，全部或部份的成份 A2)至 A4)及聚異氰酸酯成份 A1)通常先加入用於製備異氰酸酯官能的聚胺甲酸酯預聚合物且選擇性的用可以與水互溶但是對異氰酸酯基是惰性的溶劑稀釋，並加熱至溫度範圍從 50 至 120°C。為了加速異氰酸酯加成反應，可以使用在聚胺甲酸酯化學中已知的觸媒。

合適的溶劑是傳統的脂族、酮基溶劑，例如丙酮、2-丁酮，其不但可以在製備開始時加入，如果需要時，部份可在後續加入。較宜是丙酮及 2-丁酮。

其他溶劑例如二甲苯、甲苯、環己烷、醋酸丁酯、醋酸甲氧基丙酯、N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮、含有醚或酯單元的溶劑，可以另外加入並完全或部份蒸餾去除，或在 N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮之情形中，完全留在分散體中。但是，除了傳統的脂族、酮基溶劑之外，較宜不使用其他溶劑。

在反應開始時尚未加入的 A1)至 A4)之任何成份，隨後計量加入。

在從 A1)至 A4)製備聚胺甲酸酯預聚合物時，異氰酸酯基對異氰酸酯反應性基的莫耳比例是 1.05 至 3.5，較宜 1.2 至 3.0，特別較宜 1.3 至 2.5。

成份 A1) 至 A4)轉化成預聚合物是部份或全部進行，但較宜全部。據此，含有自由態異氰酸酯基的聚胺

甲酸酯預聚合物是在固體狀態或在溶液中獲得。

在用於部份或完全轉化潛在的陰離子基成為陰離子基的中和步驟中，使用鹼例如三級胺類，例如各烷基中含有 1 至 12 個碳原子之三烷基胺，較宜含有 1 至 6 個碳原子，特別較宜 2 至 3 個碳原子，或鹼金屬鹼例如對應的氫氧化物。

其實例是三甲胺、三乙胺、甲基二乙基胺、三丙胺、N-甲基嗎福林、甲基二異丙基胺、乙基二異丙基胺及二異丙基乙基胺。該烷基也可以帶有例如羥基，如同在二烷基單烷醇胺、烷基二烷醇胺及三烷醇胺之情形。如果需要時可以使用的中和劑也是無機鹼，例如氨水溶液或氫氧化鈉或氫氧化鉀。

較宜是氨、三乙胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺或二異丙基乙基胺，以及氫氧化鈉及氫氧化鉀，特別較宜是氫氧化鈉及氫氧化鉀。

鹼的莫耳量是 50 至 125 莫耳%，較宜介於 70 及 100 莫耳%之待中和的酸基之莫耳量。中和也可以與分散同時進行，如果該分散水已經含有中和劑。

在另一個方法步驟中，藉助於脂族酮類例如丙酮或 2-丁酮隨後將所得的預聚合物溶解，如果此尚未發生或或只部份發生。

在步驟 B) 的鏈延伸中， NH_2 -及/或 NH -官能成份部份或完全與預聚合物殘留的異氰酸酯基反應。鏈延伸/終止較宜在水中分散前進行。

對於鏈終止，通常使用含有異氰酸酯反應性基的胺類 B1)，例如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、辛胺、月桂胺、硬脂胺、異壬基氧基丙基胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、N-甲基胺基丙基胺、二乙基(甲基)胺基丙基胺、嗎福林、哌啶、或其合適經取代的衍生物、從二(一級)胺類及單羧酸製成的鹽胺基胺類、二(一級)胺類之單酮胺類、一級/三級胺類，例如 N,N-二甲基胺基丙基胺。

如果部份或完全鏈延伸是使用對應至定義 B2) 含有 NH_2 或 NH 的陰離子型或潛在陰離子型親水劑進行，預聚合物之鏈延伸較宜在分散前進行。

胺成份 B1) 及 B2) 可以個別或在混合物中選擇性地用在根據本發明方法之水-或溶劑-稀釋的泡沫中，其中任何添加順序原則上都有可能。

如果水或有機溶劑伴隨地作為稀釋劑使用，在供鏈延伸的 B) 中使用的成份之稀釋劑含量較宜是 70 至 95 重量%。

分散較宜在鏈延伸後進行。關於此點，經溶解且鏈延伸的聚胺甲酸酯聚合物是添加至分散水中，選擇性地使用高剪切力，例如激烈攪拌，或相反地將分散水攪拌至經鏈延伸的聚胺甲酸酯聚合物溶液中。較宜將水添加至經溶解且鏈延伸的聚胺甲酸酯聚合物中。

分散步驟後仍然存在分散體中的溶劑通常隨後藉由蒸餾而移除。同樣也可能在分散期間移除。

有機溶劑在聚胺甲酸酯分散體中的殘留量通常低

於 1.0 重量%，以整個分散體為基準。

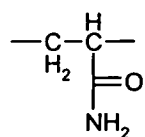
聚胺甲酸酯分散體的 pH 通常低於 9.0，較宜低於 8.5，特別較宜低於 8.0 且非常特別較宜 6.0 至 7.5。

聚胺甲酸酯分散體之固體含量是 40 至 70 重量%，較宜 50 至 65 重量%，特別較宜 55 至 65 重量%，。

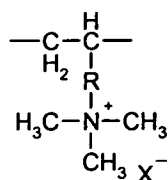
除了陰離子型親水化的聚胺甲酸酯外，該分散體可以另外含有凝聚劑。

可以使用的該凝聚劑是含有至少兩個陽離子基的全部有機化合物，較宜是全部先前技藝已知的陽離子型絮凝劑(flocculant)及沈澱劑，例如聚[2-(N,N,N-三甲基胺基)乙基丙烯酸酯]的、聚伸乙基亞胺的、聚[N-(二甲基胺基-甲基)丙烯醯胺]的、經取代的丙烯醯胺的、經取代的甲基丙烯醯胺的、N-乙基基甲醯胺的、N-乙基基乙醯胺的、N-乙基基咪唑的、2-乙基基吡啶或 4-乙基基吡啶的鹽之陽離子型均聚合物或共聚合物。

較佳的額外凝聚劑是丙烯醯胺之陽離子型共聚合物其含有通式(2)之結構單元，特別較宜是丙烯醯胺之陽離子型共聚合物其含有通式(1)及通式(2)之結構單元：



formula (1)



formula (2)

其中

R 是 C=O、-COO(CH₂)₂- 或 -COO(CH₂)₃-，且

X^- 是鹵離子，較宜是氯離子。

使用的陽離子型凝聚劑特別較宜是此種聚合物其數量平均分子量是 500,000 至 50,000,000 克/莫耳。

此種凝聚劑有販售，例如在商標名稱是 Praestol® (Degussa Stockhausen, Krefeld, DE) 作為污水污泥之絮凝劑。Praestol® 型之較佳凝聚劑是 Praestol® K111L、K122L、K133L、BC 270L、K 144L、K 166L、BC 55L、185K、187K、190K、K222L、K232L、K233L、K234L、K255L、K332L、K 333L、K 334L、E 125、E 150 及其混合物。非常特別較佳的凝聚劑是 Praestol® 185K、187K 及 190K，及其混合物。

在根據本發明方法的另一個具體實例中，該聚胺甲酸酯機械泡沫與織物基材接觸前的黏度是 $\geq 5 \text{ Pa s}$ (20 °C) 至 $\leq 50 \text{ Pa s}$ (20 °C)。較佳的範圍是 $\geq 10 \text{ Pa s}$ (20 °C) 至 $\leq 40 \text{ Pa s}$ (20 °C)。該黏度可以使用錐-板黏度計根據 DIN 53019 在 40 秒^{-1} 的剪切率下測定。

在根據本發明方法的另一個具體實例中，對相對於織物基材中已與聚胺甲酸酯機械泡沫接觸的第一個面為反側之第二個面之至少一部分施加之減壓是從 ≥ 1 毫巴至 ≤ 800 毫巴。較宜此壓力是 ≥ 10 毫巴至 ≤ 700 毫巴且更宜 ≥ 50 毫巴至 ≤ 500 毫巴。特定壓力的選擇是取決於可散佈的機械泡沫之密度與黏度及聚胺甲酸酯機械泡沫固體化後的所要厚度。

在根據本發明方法的另一個具體實例中，使已與織

物基材接觸之聚胺甲酸酯機械泡沫之固體化是藉由加熱至溫度範圍從 $\geq 60^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 而進行。較佳的溫度範圍是 $\geq 80^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 120^{\circ}\text{C}$ 。

在根據本發明方法的另一個具體實例中，聚胺甲酸酯機械泡沫是施加至織物基材的第一面上之至少一部份上，溼膜厚度是 ≥ 10 微米至 ≤ 3000 微米。較佳的溼膜厚度是 $\geq$ 微米至 ≤ 2000 微米，更宜 ≥ 10 微米至 ≤ 1000 微米。

在根據本發明方法的另一個具體實例中，該方法還包括在使至少一部份的織物基材第一個面與可散佈的聚胺甲酸酯機械泡沫接觸之前，使織物基材與鹽溶液接觸的步驟。在溶液中的鹽可以是有機或無機鹽。有機鹽的實例是元素週期表第五主族的一或多種元素之有機鎢鹽。

該鹽溶液也可含有改質的纖維素例如甲基纖維素、乙基纖維素、丙基纖維素、羥基甲基纖維素、羥基乙基纖維素、羥基丙基纖維素、羥基丙基甲基纖維素、羧甲基纖維素、羧乙基纖維素及/或羧丙基纖維素。

鹽在鹽溶液中的濃度範圍可以例如是 ≥ 10 ppm 重量至 ≤ 10 重量%，以鹽溶液的總重量為基準。

較宜該有機鎢鹽是選自由三級銨鹽、四級銨鹽、三級鎘鹽及四級鎘鹽所組成之群組。在此方面，三級鹽係指經質子化的三級胺或鎘。

更宜該有機鎢鹽是選自由(氯-羥基烷基)三烷基銨

鹽、三烷基[(三烷氧基矽基)烷基]銨鹽、三烷基烷氧基銨鹽、三烷基銨環氧丙烷胺鹽 (trialkylammnium epihydrinamine salts)、N,N,N',N'-肆(2-羥基烷基)伸烷基二胺之單銨鹽及 N,N,N',N'-肆(2-羥基烷基)伸烷基二胺之二銨鹽所組成之群組。這些種類之較佳鹽類是氯化(3-氯-2-羥基丙基)三甲基銨(CHPTAC)、氯化二甲基十八烷基[3-(三甲氧基矽基)丙基]銨、硝酸二甲基十八烷基羥基乙基銨、N,N,N-三甲基銨環氧丙烷胺鹽、N,N,N-三乙基銨環氧丙烷胺鹽、N,N,N',N'-肆(2-羥基戊基)乙二胺之單銨鹽及肆(2-羥基戊基)乙二胺之二銨鹽。

無機鹽類之實例是選自由鹼金屬鹽及鹼土金屬鹽所組成之群組。特別較佳的無機鹽是選自由鹼金屬鹵化物、鹼金屬硝酸鹽、鹼金屬磷酸鹽、鹼金屬硫酸鹽、鹼金屬碳酸鹽、鹼金屬碳酸氫鹽、鹼土金屬鹵化物、鹼土金屬磷酸鹽、鹼土金屬硝酸鹽、鹼土金屬硫酸鹽、鹼土金屬碳酸鹽及鹼土金屬碳酸氫鹽所組成之群組。非常特別較佳的無機鹽是氯化鈉、氯化鉀、硫酸鈉、碳酸鈉、硫酸鉀、碳酸鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、氯化鎂、硫酸鎂、氯化鈣或硫酸鈣。該無機鹽再更宜是氯化鈣或氯化鎂。

本發明的另一個方面係為經由根據本發明之方法可得到之經塗佈織物。在另一個具體實例中，該經塗佈織物是合成皮革。

本發明將參照下圖進一步陳述，但不希望在任何方

式限制於此。

【圖式簡單說明】

圖 1 示意性地顯示根據本發明之方法。

參照圖示 1，根據本發明之方法示意性地顯示。織物基材 1 的頂面與儲存在儲存容器 3 中的液體聚胺甲酸酯機械泡沫 2 接觸。織物基材 1 往箭頭所指的方向移動，因此容許例如在卷對卷製程中連續生產。聚胺甲酸酯機械泡沫在織物基材上形成層 4。另外，織物基材 1 通過真空室 5。此使得減壓可以施加至織物基材 1 的底面。藉由減壓的作用，液體聚胺甲酸酯機械泡沫的層 4 至少部份被向下吸入至織物基材 1 內。然後使聚胺甲酸酯機械泡沫硬化，例如藉由熱或藉由化學作用(未顯示)。上文已經提過，施加聚胺甲酸酯機械泡沫 2 之前，也可能使織物基材與鹽溶液接觸(沒有顯示)。

【主要元件符號說明】

- 1 織物基材
- 2 聚胺甲酸酯機械泡沫
- 3 儲存容器
- 4 聚胺甲酸酯機械泡沫在織物基材上形成的層
- 5 真空室

七、申請專利範圍：

1. 一種用於製造經塗佈織物之方法，其包括步驟：
 - 提供織物基材其含有第一個面及相對於第一個面為反側之第二個面；
 - 在織物基材第一個面的至少一部份與可散佈的聚胺甲酸酯機械泡沫接觸前，使織物基材與鹽溶液接觸；
 - 使織物基材的第一個面之至少一部分與可散佈(spreadable)的聚胺甲酸酯機械泡沫接觸；
 - 對相對於織物基材中已與聚胺甲酸酯機械泡沫接觸的第一個面為反側之第二個面之至少一部分施以減壓；及
 - 使已與織物基材接觸之聚胺甲酸酯機械泡沫固化。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該織物基材是以天然及/或合成纖維為基質之機織織物、針織織物或不織布。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聚胺甲酸酯機械泡沫含有至少一種選自由陽離子型親水性聚胺甲酸酯、陰離子型親水性聚胺甲酸酯及非離子型親水性聚胺甲酸酯之聚胺甲酸酯所組成之群組之聚胺甲酸酯。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聚胺甲酸酯機械泡沫含有陰離子型及/或非離子型親水性聚胺甲酸酯，其係可得自

A)從下列製備異氰酸酯-官能的預聚合物

A1)有機聚異氰酸酯

A2)具有數量平均分子量 ≥ 400 克/莫耳至 ≤ 8000 克/莫耳，且 OH 官能度是 ≥ 1.5 至 ≤ 6 之聚合多元醇，及

A3)具有分子量 ≥ 32 至 ≤ 400 克/莫耳的選擇性羥基-官能化合物，及

A4)選擇性的異氰酸酯-反應性、陰離子或潛在陰離子型及/或選擇性非離子型親水劑，

B)全部或部份其自由態 NCO 基的後續反應

B1)選擇性地與分子量是 ≥ 32 至 ≤ 400 克/莫耳的胺基-官能化合物及/或

B2)異氰酸酯-反應性，較宜是胺基-官能、陰離子或潛在陰離子型親水劑

在步驟 B)之前、期間或之後，鏈延伸、並分散所得的預聚合物在水中，其中存在的任何潛在離子基經由與中和劑之部份或完全反應而轉化成離子形式。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聚胺甲酸酯機械泡沫與織物基材接觸前的黏度是 $\geq 0.1 \text{ Pa s}$ (20°C)至 $\leq 5 \text{ Pa s}$ (20°C)，根據 DIN 53019 測定。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中對相對於織物基材中已與聚胺甲酸酯機械泡沫接觸的該第一個面為反側之該第二個面之至少一部分施加之該減壓是從 ≥ 1 毫巴至 ≤ 800 毫巴。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該已與織物基材接觸之該聚胺甲酸酯機械泡沫之固體化是藉由加熱至溫度範圍從 $\geq 60^\circ\text{C}$ 至 $\leq 180^\circ\text{C}$ 而進行。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聚胺甲酸酯機械泡沫是施加至織物基材之該第一面的至少一部份上，其溼膜厚度是 ≥ 10 微米至 ≤ 3000 微米。
9. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鹽溶液為有機鹽溶液。
10. 根據申請專利範圍第 1 或 9 項之方法，其中該有機鹽溶液包含選自由(氯-羥基烷基)三烷基銨鹽、三烷基[(三烷氧基矽基)烷基]銨鹽、三烷基烷氧基銨鹽、三烷基銨環氧丙烷胺鹽(trialkylammnium epihydrinamine

salts)、N,N,N',N'-肆(2-羥基烷基)伸烷基二胺之單銨鹽及 N,N,N',N'-肆(2-羥基烷基)伸烷基二胺之二銨鹽所組成之群組的有機銨鹽。

11. 根據申請專利範圍第 1 或 9 項之方法，其中該鹽溶液包含選自由甲基纖維素、乙基纖維素、丙基纖維素、羥基甲基纖維素、羥基乙基纖維素、羥基丙基纖維素、羥基丙基甲基纖維素、羧甲基纖維素、羧乙基纖維素、羧丙基纖維素及其混合所組成之群組的改質纖維素。
12. 一種經塗佈織物，其可經由根據申請專利範圍第 1 至 8 項之一或多項之方法獲得。
13. 根據申請專利範圍第 12 項之經塗佈織物，其中該經塗佈織物是合成皮革。

八、圖式：

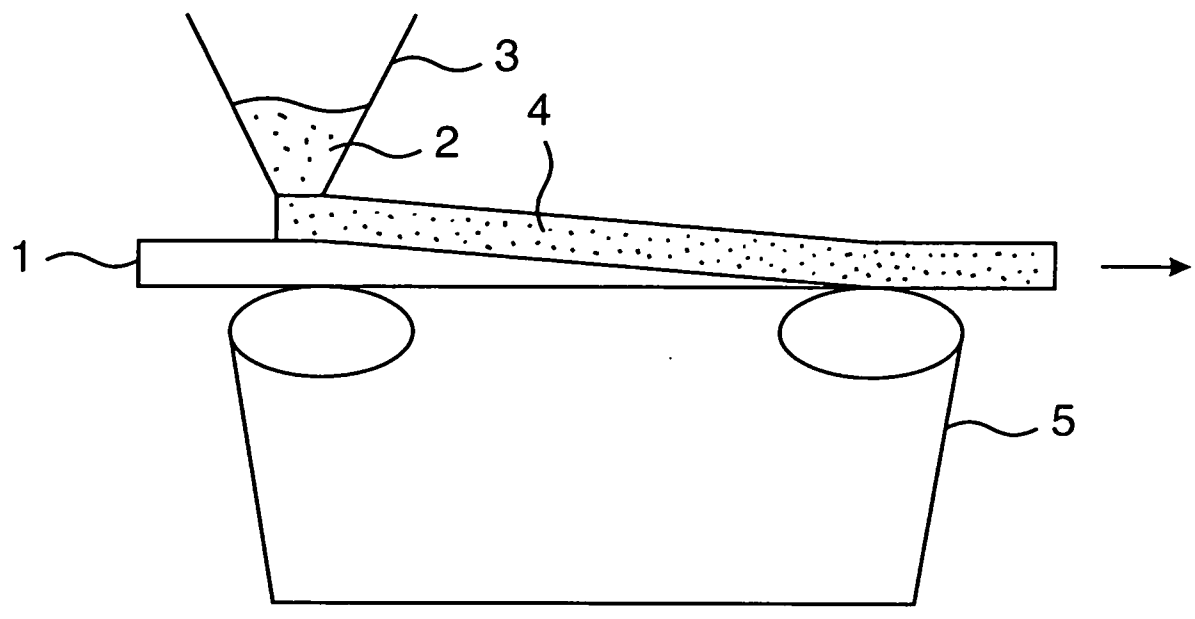


圖 1

