



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1762699 B

(45) 授权公告日 2010.06.09

(21) 申请号 200510113624.5

008J 7/04 (2006.01)

(22) 申请日 2005.10.12

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

102004049592.0 2004.10.12 DE

US 5756189 A, 1998.05.26, 全文.

CN 1053252 A, 1991.07.24, 全文.

CN 1468882 A, 2004.01.21, 全文.

US 2004062935 A1, 2004.04.01, 全文.

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

审查员 刘歆洁

(72) 发明人 H·普德莱纳 T·波尔

U·克利珀特 K·迈尔 B·波斯特

A·伯格爾 T·里谢

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 庞立志 李连涛

(51) Int. Cl.

B32B 33/00 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

B32B 27/18 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 21 页

(54) 发明名称

塑料的可成形的复合薄膜和用柔软手感涂层
涂布的塑料的复合元件及其生产方法

(57) 摘要

本发明涉及复合塑料模制品,其含有:A)可热塑成形的、耐热性复合薄膜,其具有:A1)热塑性树脂的载体薄膜和A2)在载体薄膜(A1)的一个面上的耐热性柔软手感涂层,B)在背对柔软手感涂层的载体薄膜(A1)面上的热塑性材料层,其中柔软手感涂层(A2)由含有下列组分的组合物获得:i)不含羟基和/或胺基的聚氨酯和/或聚氨酯-脲,ii)含有羟基和/或胺基的离子改性聚氨酯和/或聚氨酯-脲,iii)至少一种交联剂,iv)任选的除了A1)或A2)以外的成膜树脂,和v)任选的添加剂。本发明还涉及制备这些复合模制品的方法以及它们在电信设备以及车辆、船舶和飞机制造中的用途。

1. 复合塑料模制品,其含有:

A) 可热塑成形的、耐热性复合薄膜,其具有:

A1) 热塑性树脂的载体薄膜和

A2) 涂布在载体薄膜 (A1) 的一个面上的柔软手感涂层,和

B) 在背对柔软手感涂层的载体薄膜 (A1) 面上的热塑性材料层,

其中柔软手感涂层 (A2) 由含有下列组分的组合物获得:

i) 不含羟基和 / 或胺基的聚氨酯和 / 或聚氨酯 - 脲,

ii) 含有羟基和 / 或胺基的离子改性聚氨酯和 / 或聚氨酯 - 脲,

iii) 至少一种交联剂,

iv) 任选的成膜树脂,和

v) 任选的添加剂;

其中非官能化不含羟基和 / 或胺基的聚氨酯和 / 或聚氨酯 - 脲 i) 以及官能化可交联的含有羟基和 / 或胺基的离子改性聚氨酯和 / 或聚氨酯 - 脲 ii) 由下列组分获得:

(1) 多异氰酸酯,

(2) 具有 200-8,000g/mol 的数均分子量的聚合多元醇,

(3) 具有 62-400 的数均分子量的低分子量化合物,它具有总共两个或多个羟基和 / 或氨基,

(4) 具有一个羟基或氨基的作为链终止剂的化合物,

(5) 异氰酸酯反应性离子或潜离子亲水化合物,和

(6) 异氰酸酯反应性非离子亲水化合物。

2. 制备权利要求 1 的复合塑料模制品的方法,该方法包括:

I) 将热塑性树脂的载体薄膜 (A1) 和涂布在载体薄膜 (A1) 的一个面上的柔软手感涂层 (A2) 的可热塑成形的、耐热性复合薄膜 (A) 引入到模具内,和

II) 在背对柔软手感涂层的面上用热塑性树脂背面注塑、背面压制、背面流延或背面发泡复合薄膜 A),

其中该柔软手感涂层由含有下列组分的组合物获得:

i) 不含羟基和 / 或胺基的聚氨酯和 / 或聚氨酯 - 脲,

ii) 含有羟基和 / 或胺基的离子改性聚氨酯和 / 或聚氨酯 - 脲,

iii) 至少一种交联剂,

iv) 任选的成膜树脂,和

v) 任选的添加剂;

其中非官能化不含羟基和 / 或胺基的聚氨酯和 / 或聚氨酯 - 脲 i) 以及官能化可交联的含有羟基和 / 或胺基的离子改性聚氨酯和 / 或聚氨酯 - 脲 ii) 由下列组分获得:

(1) 多异氰酸酯,

(2) 具有 200-8,000g/mol 的数均分子量的聚合多元醇,

(3) 具有 62-400 的数均分子量的低分子量化合物,它具有总共两个或多个羟基和 / 或氨基,

(4) 具有一个羟基或氨基的作为链终止剂的化合物,

(5) 异氰酸酯反应性离子或潜离子亲水化合物,和

- (6) 异氰酸酯反应性非离子亲水化合物。
3. 含有权利要求 1 的复合塑料模制品的通信设备、机动车辆、船舶或飞机。

塑料的可成形的复合薄膜和用柔软手感涂层涂布的塑料的 复合元件及其生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具有柔软手感涂层和载体薄膜,尤其聚碳酸酯薄膜的层,以及背面注塑、背面流延或背面压制热塑性材料的层的可热塑成形的复合薄膜的复合模制品,制备复合元件和复合薄膜的方法及它们在电信设备以及车辆、船舶和飞机制造中的应用。

背景技术

[0002] 用柔软手感的涂层涂布的塑料元件及其制备方法是普遍已知的。原则上,柔软手感层和塑料组件的复合元件通过后续涂布该组件来制备。尤其在汽车制造中,这是优选的工序,如果要制造大面积的组件或几何结构复杂的那些组件的话。虽然如此,该柔软手感层的后续施涂需要大量的独立工序,它们的一些不得不用手工进行,不能自动化。而且,组件的某些部件区域只能用费用极高的柔软手感层涂布。此外,由于所谓的过喷涂,在三维形状的制品的涂布中预计有较明显的柔软手感涂料的损失。无缺陷涂布的三维组件的比例也显著低于工业上更简单的二维薄膜涂布的情况。

[0003] 为了获得节约原料的有效和低成本方法,有人已经尝试了在一道操作工序中直接用塑料原料背面注塑或背面压制复合薄膜。然而,在该情况下,由于高加工温度的出现,常常影响了柔软手感层。例如,观察到了发光点或发光区域。提出了多种解决办法,以便在背面注塑过程中不损害敏感层。

[0004] EP-B 529 094 描述了基材和覆盖薄膜的模制品,其中该覆盖薄膜包括树脂组合物(涂层)和发泡层。该树脂组合物赋予了覆盖薄膜以柔软手感并且其含有聚氨酯树脂,异氰酸酯,固化剂和塑料的弹性珠粒和/或多孔无机材料的颗粒。具有超过 50ml/100g 的吸油性的特殊珠粒和/或制品赋予了柔软手感。

[0005] 本发明的目的是提供具有柔软手感表面的塑料的复合模制品,它们容易制造,其柔软手感表面在成形和用塑料背面注塑过程中不受影响。

[0006] 用根据本发明的复合模制品及其制造方法实现了该目的。

发明内容

[0007] 本发明涉及复合塑料模制品,其含有:

[0008] A) 可热塑成形的、耐热性复合薄膜,其具有:

[0009] A1) 热塑性树脂的载体薄膜和

[0010] A2) 在载体薄膜(A1)的一个面上的耐热性柔软手感涂层,和

[0011] B) 在背对柔软手感涂层的载体薄膜(A1)面上的热塑性材料层,其中柔软手感涂层(A2)由含有下列组分的组合物获得:

[0012] i) 不含羟基和/或胺基的聚氨酯和/或聚氨酯-脲,

[0013] ii) 含有羟基和/或胺基的离子改性聚氨酯和/或聚氨酯-脲,

[0014] iii) 至少一种交联剂,

- [0015] iv) 任选的除了 A1) 或 A2) 以外的成膜树脂, 和
- [0016] v) 任选的添加剂。
- [0017] 本发明还涉及制备根据本发明的复合模制品的方法, 该方法包括:
- [0018] I) 将热塑性材料的载体薄膜 (A1) 和涂布在载体薄膜 (A1) 的一个面上的柔软手感涂层 (A2) 的可热塑成形的、耐热性复合薄膜 (A) 引入到模具内, 和
- [0019] II) 在背对柔软手感涂层的面上用热塑性树脂背面注塑、背面压制、背面流延或背面发泡复合薄膜 A),
- [0020] 其中该柔软手感涂层由含有下列组分的组合物获得:
- [0021] i) 不含羟基和 / 或胺基的聚氨酯和 / 或聚氨酯 - 脲,
- [0022] ii) 含有羟基和 / 或胺基的离子改性聚氨酯和 / 或聚氨酯 - 脲,
- [0023] iii) 至少一种交联剂,
- [0024] iv) 任选的成膜树脂, 和
- [0025] v) 任选的添加剂。

具体实施方式

- [0026] 根据本发明使用的柔软手感涂层不含多孔无机填料, 以便产生所需的柔软手感, 并且能够容易成形。
- [0027] 聚碳酸酯以及聚碳酸酯和其它塑料的共混物的薄膜是优选使用的。该柔软手感层极好地附着于载体薄膜。
- [0028] 不需要粘合剂或泡沫塑料的弹性层。柔软手感层与载体薄膜的附着力以及柔软手感层的可延伸性足以耐受成形步骤而不受到损坏, 没有开裂或白断口。
- [0029] 任选印刷和成形的载体薄膜用柔软手感涂层的背面注塑用热塑性材料进行。这甚至可以在大约 300°C 的材料温度下用聚碳酸酯进行。柔软手感层在该操作过程中保持不损坏。不能发现指示柔软手感层被破坏的发光区域。
- [0030] 用于根据本发明的复合模制品的复合薄膜具有良好的附着力, 成形能力, 可延伸性, 视觉性能和触觉性能, 并且在成形过程中不显示开裂。该涂层也适合于透明涂层用途。
- [0031] 根据本发明使用的复合薄膜在一个面上, 至少在部分区域, 具有柔软手感层, 其能够被成形为三维组件, 不会出现开裂或所谓的“白断口”。
- [0032] 柔软手感层具有对载体薄膜的充分附着力, 不会在成形过程中从载体薄膜上分离。
- [0033] 根据本发明的复合元件优选用于电信设备以及车辆、飞机和船舶制造。
- [0034] 根据本发明的方法特征在于, 任选可以印刷的柔软手感层和载体薄膜的复合薄膜被成形为三维模制品。将该模制品放置在模具内, 柔软手感层正对模具壁平放, 以及在反面用热塑性材料进行背面注塑、背面流延或背面压制。该方法可以在几个独立步骤中进行, 或者在一个加工步骤中进行。一般, 在背面注塑之前, 将初始形成的复合薄膜放置在模具内, 然后固定。固定通常通过静电充电、针、夹子、拉幅钩 (tenter), 逐点粘合或抽吸来实现。该模制品还可以进行背面发泡。
- [0035] 根据本发明的复合模制品通常可以通过真空方法, 压缩空气方法和热成形或液压成形法来成形和热成形。然而, 优选的方法是高压成形方法。

[0036] 令人惊奇的是,离子改性的、羟基和 / 或胺官能化聚氨酯和 / 或聚氨酯 - 脲,不含羟基和 / 或胺基的聚氨酯和 / 或聚氨酯 - 脲和交联剂的组合满足对柔软手感涂层和采用相应复合薄膜生产复合模制品的方法的各种要求。

[0037] 根据本发明使用的柔软手感涂料组合物含有:

[0038] I) 不含羟基和 / 或胺基的聚氨酯和 / 或聚氨酯 - 脲,

[0039] II) 含有羟基和 / 或胺基的离子改性聚氨酯和 / 或聚氨酯 - 脲,

[0040] III) 至少一种交联剂,

[0041] IV) 任选的其它成膜树脂,

[0042] V) 任选的涂料添加剂。

[0043] 非官能化合物 (I) 和官能化可交联化合物 (II) 可由下列组分获得:

[0044] (1) 多异氰酸酯,

[0045] (2) 具有 200-8,000g/mol 的数均分子量的聚合多元醇,

[0046] (3) 具有 62-400 的数均分子量的低分子量化合物,它具有总共两个或多个羟基和 / 或氨基,

[0047] (4) 具有一个羟基或氨基 (链终止剂) 的化合物,

[0048] (5) 异氰酸酯反应性离子或潜离子亲水化合物,和

[0049] (6) 异氰酸酯反应性非离子亲水化合物。

[0050] 该柔软手感涂层 (柔软感涂层) 还可以发泡柔软手感涂层的形式使用。在本文中,在含水、含溶剂或不含溶剂的柔软手感配制料的情况下,以极好的触觉性能和极好的抗划伤性为特征的泡沫结构可以通过机械发泡或相应的加工条件来产生。此类涂层可以成形和加工为复合模制品,不会导致损坏,即没有白断口或附着力损失,以及触觉性能和视觉性能没有改变。

[0051] 适合的多异氰酸酯 (1) 包括具有优选 ≥ 2 的 NCO 官能度的芳族,芳脂族,脂族或环脂族多异氰酸酯,它们还可以具有亚氨基噁二嗪二酮,异氰脲酸酯,脲二酮,脲烷,脲基甲酸酯,缩二脲,脲,噁二嗪三酮,噁唑烷酮,酰基脲和 / 或碳化二亚胺基团,并且在本领域中是已知的。这些多异氰酸酯可以单独或作为它们相互之间的任何合乎需要的混合物使用。

[0052] 适合的多异氰酸酯的实例包括丁烯 - 二异氰酸酯,六亚甲基 - 二异氰酸酯 (HDI),异佛尔酮 - 二异氰酸酯 (IPDI),2,2,4- 和 / 或 2,4,4- 三甲基六亚甲基 - 二异氰酸酯,异构双 (4,4'- 异氰酸根环己基) 甲烷类,或者其任何合乎需要的异构体含量的混合物,异氰酸根甲基 -1,8- 辛烷 - 二异氰酸酯,1,4- 亚环己基 - 二异氰酸酯,1,4- 亚苯基 - 二异氰酸酯,2,4- 和 / 或 2,6- 甲苯 - 二异氰酸酯,1,5- 亚萘基 - 二异氰酸酯,2,4'- 或 4,4'- 二苯基甲烷 - 二异氰酸酯,三苯基甲烷 -4,4',4''- 三异氰酸酯,或具有脲二酮、异氰脲酸酯、脲烷、脲基甲酸酯、缩二脲、亚氨基噁二嗪二酮和 / 或噁二嗪三酮结构和具有 2 个以上 NCO 基团的由这些二异氰酸酯制备的加合物,比如在 J. Prakt. Chem. 336 (1994) 第 185-200 页中所述的那些。

[0053] 4- 异氰酸根甲基 -1,8- 辛烷 - 二异氰酸酯 (壬烷三异氰酸酯) 例如是具有 2 个以上 NCO 基团 / 分子的非改性多异氰酸酯的例子。

[0054] 这些多异氰酸酯优选是仅仅具有脂族和 / 或环脂族基团键接的异氰酸酯基的多异氰酸酯或多异氰酸酯混合物。

[0055] 六亚甲基-二异氰酸酯,异佛尔酮-二异氰酸酯,异构双(4,4'-异氰酸根环己基)甲烷和它们的混合物是特别优选的。

[0056] 在(2)下所提到的适合多元醇优选具有至少 1.8-4 的数均 OH 官能度,200-8,000 的数均分子量和 2-3 的 OH 官能度。具有 200-3,000 的数均分子量的多元醇是特别优选的。

[0057] 可以用作化合物(2)的聚酯多元醇优选具有 400-6,000,更优选 600-3,000 的数均分子量。它们的羟值优选是 22-400,更优选 50-200,最优选 80-160mg KOH/g。它们具有 1.5-6,优选 1.8-3 和尤其优选 2 的数均 OH 官能度。

[0058] 适合的化合物包括二元醇和任选多(三、四)元醇和二羧酸和任选的多(三、四)羧酸或羟基羧酸或内酯的已知缩聚物。除了游离多羧酸,还可以使用相应的多羧酸酐或低级醇的相应多羧酸酯来制备这些聚酯。适合的二醇的实例包括乙二醇,丁二醇,二甘醇,三甘醇,聚亚烷基二醇(比如聚乙二醇),丙二醇,丁-1,4-二醇,1,6-己二醇,新戊二醇或羟基新戊酸新戊二醇酯;所提到的后三种化合物是优选的。作为可任选共同使用的多元醇,这里例如可以提到三羟甲基丙烷,甘油,赤藓醇,季戊四醇,三羟甲基苯或异氰脲酸三羟乙基酯。

[0059] 适合的二羧酸包括邻苯二甲酸,间苯二甲酸,对苯二甲酸,四氢邻苯二甲酸,六氢邻苯二甲酸,环己烷二羧酸,己二酸,壬二酸,癸二酸,戊二酸,四氯邻苯二甲酸,马来酸,富马酸,衣康酸,丙二酸,辛二酸,2-甲基-丁二酸,3,3-二乙基戊二酸和 2,2-二甲基丁二酸。还可以使用这些酸的酸酐,如果它们存在的话。对于本发明来说,这些酸酐因而包括在术语“酸”下。还可以使用单羧酸,比如苯甲酸和庚酸,只要多元醇的平均官能度高于 2。饱和脂族或芳族酸是优选的,比如己二酸或间苯二甲酸。偏苯三酸可以任选以较少的量共同使用。

[0060] 在具有末端羟基的聚酯多元醇的制备中可以用作反应参与物的羟基羧酸包括羟基己酸,羟基丁酸,羟基癸酸或羟基硬脂酸。可以使用的内酯包括己内酯或丁内酯。

[0061] 组分(2)的化合物还可以含有至少一定比例的伯氨基或仲氨基作为 NCO 反应性基团。

[0062] 适合的化合物(2)包括具有 400-6,000,优选 600-3,000 的数均分子量并且含有羟基的聚碳酸酯,它们例如可通过碳酸衍生物例如碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或光气和多元醇,优选二醇的反应来获得。适合的二醇包括乙二醇,1,2-和 1,3-丙二醇,1,3-和 1,4-丁二醇,1,6-己二醇,1,8-辛二醇,新戊二醇,1,4-双羟甲基环己烷,2-甲基-1,3-丙二醇,2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇,二丙二醇,聚丙二醇,二丁二醇,聚丁二醇,双酚 A,四溴双酚 A,以及内酯改性的二醇。该二醇组分优选含有 40-100wt% 的己二醇,优选 1,6-己二醇和/或己二醇衍生物,优选除了末端 OH 基团以外还含有醚或酯基的那些。实例包括通过 1 摩尔己二醇与至少 1 摩尔,优选 1-2 摩尔的己内酯的反应,或者通过己二醇本身醚化为二己二醇或三己二醇所获得的产品。还可以使用聚醚-聚碳酸酯二醇。羟基聚碳酸酯应该是基本上线性的。然而,它们任选可以通过引入多功能化组分,尤其低分子量多元醇而轻度支化。适于此目的多元醇包括甘油,三羟甲基丙烷,己烷-1,2,6-三醇,丁烷-1,2,4-三醇,三羟甲基丙烷,季戊四醇,chinitol,甘露醇,山梨醇,甲基糖苷或 1,3,4,6-双脱水己糖醇。

[0063] 羟基聚碳酸酯优选是线性的,但可以任选通过引入多官能化组分,尤其低分子量多元醇来支化。适于此目的多元醇包括甘油,三羟甲基丙烷,己烷-1,2,6-三醇,丁烷-1,2,4-三醇,三羟甲基丙烷,季戊四醇,chinitol,甘露醇和山梨醇或甲基糖苷和 1,3,4,6-双

脱水己糖醇。

[0064] 适合的聚醚多元醇 (2) 包括在聚氨酯化学中本身已知并且例如可以通过阳离子开环由四氢呋喃的聚合来制备的聚亚丁基二醇聚醚。

[0065] 还适合的是聚醚, 比如通过让起始分子与氧化苯乙烯, 环氧乙烷, 环氧丙烷, 环氧丁烷或表氯醇, 尤其环氧丙烷反应所制备的多元醇。

[0066] 聚酯多元醇和 / 或聚碳酸酯多元醇的使用是优选的。

[0067] 通常, 用于制备聚氨酯树脂的低分子量多元醇 (3) 具有使聚合物链硬化或支化的效果。分子量优选是 62-200。适合的多元醇可以含有脂族、脂环族或芳族基团。实例包括具有至多大约 12 个碳原子 / 分子的低分子量多元醇, 比如乙二醇, 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, 环己烷二醇, 1,4-环己烷二甲醇, 1,6-己二醇, 氢醌二羟乙基醚, 双酚 A(2,2-双(4-羟苯基)丙烷), 氢化双酚 A(2,2-双(4-羟基环己基)丙烷) 和它们的混合物, 三羟甲基丙烷, 甘油或季戊四醇。还可以使用酯二醇, 比如 δ -羟丁基- ϵ -羟基-己酸酯, ω -羟己基- γ -羟基丁酸酯, 己二酸(β -羟乙基)酯或对苯二甲酸双(β -羟乙基)酯。

[0068] 二胺或多胺和酰肼还可以用作化合物 (3)。实例包括乙二胺, 1,2-和 1,3-二氨基丙烷, 1,4-二氨基丁烷, 1,6-二氨基己烷, 异佛尔酮二胺, 2,2,4-和 2,4,4-三甲基六亚甲基二胺的异构体混合物, 2-甲基五亚甲基二胺, 二亚乙基三胺, 1,3-和 1,4-苯二甲胺, α , α , α' , α' -四甲基-1,3-和-1,4-苯二甲胺和 4,4'-二氨基二环己基甲烷, 二甲基亚乙基二胺, 肼或己二酸二酰肼。

[0069] 含有对 NCO 基团具有不同反应性的活性氢的化合物也适合作为化合物 (3)。实例包括除了伯氨基以外还含有仲氨基的化合物, 或者除了氨基(伯或仲)以外还含有 OH 基团的化合物。这些伯 / 仲胺的实例包括 3-氨基-1-甲基氨基-丙烷, 3-氨基-1-乙基氨基丙烷, 3-氨基-1-环己基氨基丙烷或 3-氨基-1-甲基氨基丁烷; 和链烷醇胺, 比如 N-氨基乙醇胺, 乙醇胺, 3-氨基丙醇, 新戊醇胺和尤其优选二乙醇胺。当用来制备组分 (I) 时, 它们用作链延长剂, 以及当它们用来制备组分 (II) 时, 它们用作链终止剂。

[0070] 聚氨酯还可以由化合物 (4) 制备, 化合物 (4) 是链终止剂。这些化合物是可与 NCO 基团反应的单官能化合物, 比如单胺, 尤其单仲胺, 或一元醇。实例包括乙醇, 正丁醇, 乙二醇单丁基醚, 2-乙基己醇, 1-辛醇, 1-十二烷醇, 1-十六烷醇, 甲胺, 乙胺, 丙胺, 丁胺, 辛胺, 月桂基胺, 硬脂胺, 异壬氧基丙胺, 二甲胺, 二乙胺, 二丙胺, 二丁胺, N-甲基氨基丙基胺, 二乙基(甲基)氨基丙胺, 吗啉, 哌啶和它们的取代衍生物, 基于二伯胺和单羧酸的酰胺-胺, 二伯胺的单酮亚胺, 例如伯 / 叔胺, 比如 N, N-二甲基氨基丙胺等。

[0071] 离子或潜离子亲水化合物 (5) 包括含有至少一个异氰酸酯反应性基团和至少一个官能度的所有化合物, 比如 $-\text{COOY}$, $-\text{SO}_3\text{Y}$, $-\text{PO}(\text{OY})_2$ (Y 例如 = H, NH_4^+ , 金属阳离子), $-\text{NR}_2$, $-\text{NR}_3^+$ (R = H, 烷基, 芳基), 在与水性介质相互作用时, 该化合物进入 pH 依赖的离解平衡, 并以这种方式带负电荷、正电荷或中性电荷。优选的异氰酸酯反应性基团是羟基或氨基。

[0072] 适合的离子或潜离子亲水性化合物 (5) 包括单-和二羟基羧酸, 单-和二氨基羧酸, 单-和二羟基磺酸, 单-和二氨基磺酸, 以及单-和二羟基磷酸或单-和二氨基磷酸和它们的盐。实例包括二羟甲基丙酸, 二羟甲基丁酸, 羟基新戊酸, N-(2-氨基乙基)- β -丙

氨酸, 2-(2-氨基-乙基氨基)-乙烷磺酸, 乙二胺-丙基-或-丁基磺酸, 1,2-或1,3-丙二胺- β -乙基磺酸, 苹果酸, 柠檬酸, 乙醇酸, 乳酸, 氨基乙酸, 丙氨酸, 牛磺酸, 赖氨酸, 3,5-二氨基苯甲酸, IPDI 和丙烯酸的加成产物 (EP-A 0 916647, 实施例 1) 和它们的碱金属和/或铵盐; 亚硫酸氢钠与丁-2-烯-1,4-二醇的加合物, 聚醚-磺酸盐, 2-丁二醇和 NaHSO_3 的丙氧基化加合物, 如在 DE-A 2446440 (第 5-9 页, 通式 I-III) 中所述, 以及含有亲水结构组分单元, 例如胺型, 能够转化为阳离子基团的化合物, 比如 N-甲基-二乙醇胺。例如在 WO-A 01/88006 中所述的环己基氨基丙烷磺酸 (CAPS) 也能够用作化合物 (5)。

[0073] 优选的离子或潜离子化合物 (5) 是具有羧基或羧酸盐和/或磺酸盐基团和/或铵基团的那些。尤其优选的离子化合物 (5) 是含有羧基和/或磺酸盐基团作为离子或潜离子基团的那些, 比如 N-(2-氨基乙基)- β -丙氨酸的盐, 2-(2-氨基-乙基氨基)-乙烷磺酸的盐, 或 IPDI 和丙烯酸的加成产物 (EP-A 0 916 647, 实施例 1) 的盐和二羟甲基丙酸。

[0074] 优选的离子或潜离子化合物 (5) 是具有羧基和/或羧酸盐基团的那些。尤其优选的离子化合物 (5) 是二羟基羧酸, 尤其 α , α -二羟甲基链烷酸, 比如 2,2-二羟甲基乙酸, 2,2-二羟甲基丙酸, 2,2-二羟甲基丁酸, 2,2-二羟甲基戊酸或二羟基丁二酸。

[0075] 适合的非离子亲水性化合物 (6) 包括含有至少一个羟基或氨基的聚氧化亚烷基醚。这些聚醚具有 30-100wt% 的环氧乙烷单元的含量。

[0076] 非离子亲水性化合物包括含有平均 5-70, 优选 7-55 个环氧乙烷单元/分子的单官能化聚环氧烷聚醚醇, 比如按已知方式通过适合的起始分子的烷氧基化制备的那些 (例如, Ullmanns **Encyclopädie** der technischen Chemie, 第 4 版, 第 19 卷, Verlag Chemie, Weinheim, 第 31-38 页)。

[0077] 适合的起始分子包括饱和一元醇, 比如甲醇, 乙醇, 正丙醇, 异丙醇, 正丁醇, 异丁醇, 仲丁醇, 异构戊醇, 己醇类, 辛醇类和壬醇类, 正癸醇, 正十二烷醇, 正十四烷醇, 正十六烷醇, 正十八烷醇, 环己醇, 异构甲基环己醇类或羟甲基环己烷, 3-乙基-3-羟基甲基氧杂环丁烷或四氢糠醇, 二甘醇单烷基醚 (比如二甘醇单丁基醚), 不饱和醇 (比如烯丙醇, 1,1-二甲基烯丙醇或油醇), 芳族醇 (比如苯酚, 异构甲酚类或甲氧基苯酚类), 芳脂族醇 (比如苧醇, 茴香醇或肉桂醇), 仲单胺 (比如二甲胺, 二乙胺, 二丙胺, 二异丙基胺, 二丁基胺, 双-(2-乙基己基)-胺, N-甲基-和 N-乙基环己基胺或二环己基胺), 和杂环仲胺 (比如吗啉, 吡咯烷, 哌啶或 1H-吡唑)。优选的起始分子是饱和一元醇, 尤其二甘醇单丁基醚。

[0078] 适于烷氧基化反应的环氧烷包括环氧乙烷和环氧丙烷, 它们能够以任何合乎需要的顺序或作为混合物用于烷氧基化反应。

[0079] 聚环氧烷聚醚醇是纯聚环氧乙烷聚醚或混合聚环氧烷聚醚, 含有至少 30mol%, 优选至少 40mol% 的环氧乙烷单元的环氧烷单元。优选的非离子化合物是单官能混合聚环氧烷聚醚, 其含有至少 40mol% 环氧乙烷单元和不超过 60mol% 的环氧丙烷单元。

[0080] 离子和非离子亲水剂 (5) 和 (6) 的组合优选用于组分 (I)。非离子和阴离子亲水剂的组合是特别优选的。

[0081] 优选地, 使用 5-45wt% 组分 (1), 50-90wt% 组分 (2), 1-30wt% 的化合物 (3) 和 (4) 的总和, 0-12wt% 组分 (5) 和 0-15wt% 组分 (6), (5) 和 (6) 的总和是 0.1-27wt%, 以及全部组分的总和合计 100wt%。

[0082] 更优选地, 使用 10-40wt% 组分 (1), 60-85wt% 组分 (2), 1-25wt% 的化合物 (3) 和

(4) 的总和, 0-10wt% 组分 (5) 和 0-10wt% 组分 (6), (5) 和 (6) 的总和是 0.1-20wt%, 以及全部组分的总和合计 100wt%。

[0083] 最优选地, 使用 15-40wt% 组分 (1), 60-82wt% 组分 (2), 1-20wt% 的化合物 (3) 和 (4) 的总和, 0-8wt% 组分 (5) 和 0-10wt% 组分 (6), (5) 和 (6) 的总和是 0.1-18wt%, 以及全部组分的总和合计 100wt%。

[0084] 组分 (II) 优选仅含有离子亲水性化合物 (5) 来提供亲水性。

[0085] 可交联组分 (II) 可以通过本领域已知的常规方法来制备。它们含有羧酸和 / 或磺酸基团, 优选羧酸基团, 其至少一定比例能够作为亲水基团被中和。由以下结构组分制备的可水稀释的聚氨酯是特别适合的:

[0086] 5-50wt%, 优选 8-30wt% 多异氰酸酯 (1),

[0087] 25-90wt%, 优选 30-85wt% 的至少一种具有 200-8,000g/mol 的数均分子量的聚合多元醇 (2),

[0088] 0-20wt%, 优选 1-15wt% 的至少一种含有两个或多个羟基和 / 或氨基的分子量 62-200 的低分子量化合物 (3),

[0089] 0-10wt%, 优选 0wt% 的至少一种化合物 (4), 就与 NCO 基团反应来说, 是单官能化的, 或含有不同反应性的活性氢, 这些单元在所有情况下是在含有脲烷基团的聚合物的末端位置,

[0090] 1-10wt%, 优选 2-8wt% 的至少一种化合物 (5), 该化合物含有至少两个与异氰酸酯基反应的基团和至少一个可形成阴离子的基团,

[0091] 0-15wt% 的异氰酸酯反应性、非离子亲水性化合物 (6),

[0092] 其中组分 (1)-(6) 的总和合计为 100%。

[0093] 涂料组合物含有以水分散体形式采用的组分 (I)。制备水分散体 (I) 的方法可以在一个或多个阶段中在均相中进行, 或者在多阶段反应的情况下, 部分在分散相中进行。当 (1)-(6) 的加聚完全或部分地进行时, 进行分散、乳化或溶解步骤。此后, 任选进行在分散相中的进一步加聚或改性。

[0094] 为了制备 PU 水分散体 (I), 可以采用从现有技术中已知的所有方法, 比如预聚物混合方法, 丙酮方法或熔体分散方法。PU 分散体 (I) 优选通过丙酮方法来制备。

[0095] 为了通过丙酮方法来制备 PU 分散体 (I), 首先将应该不含伯或仲氨基的组分 (2)-(6) 以及用于制备异氰酸酯官能化聚氨酯预聚物的多异氰酸酯组分 (1) 完全或部分引入到反应容器内, 任用水混溶性、但对异氰酸酯基呈惰性的溶剂稀释, 再加热到 50-120°C 的温度。可以采用聚氨酯化学中已知的催化剂来加速异氰酸酯加成反应。二月桂酸二丁基锡是优选的。

[0096] 适合的溶剂是已知的脂族、酮官能化溶剂, 比如丙酮和丁酮, 它们不仅可以在制备的开始添加, 而且任选可在后来按份添加。丙酮和丁酮是优选的。

[0097] 然后计量加入在反应开始任选还没有添加的任何组分 (1)-(6)。

[0098] 在聚氨酯预聚物的制备中, 异氰酸酯基同可与异氰酸酯反应的基团的当量比是 1.0-3.5, 优选 1.1-3.0, 更优选 1.1-2.5。

[0099] 获得预聚物的组分 (1)-(6) 的反应部分或完全地进行, 但优选完全地进行。这样获得了纯或溶液形式的含有游离异氰酸酯基的聚氨酯预聚物。

[0100] 在聚氨酯预聚物的制备之后或期间,进行具有阴离子和 / 或阳离子分散作用的基团的部分或完全成盐,如果这在起始分子中还没有进行的话。在阴离子基团的情况下,采用碱,比如叔胺(例如在各烷基中具有 1-12,优选 1-6 个碳原子的三烷基胺)。实例包括三甲胺,三乙胺,甲基二乙基胺,三丙基胺和二异丙基乙基胺。烷基还可以含有例如羟基,比如在二烷基单链烷醇胺,烷基二链烷醇胺和三链烷醇胺的情况下。无机碱,比如氨或氢氧化钠或氢氧化钾可以任选用作中和剂。三乙胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺或二异丙基乙基氨是优选的。

[0101] 优选,50-100%,更优选 70-100% 的阴离子基团以中和形式存在。在阳离子基团的情况下,采用硫酸二甲酯或丁二酸。如果仅使用具有酯基的非离子亲水性化合物 (6),省去中和步骤。中和还可以与分散同时进行,使得分散水含有中和剂。

[0102] 此后,在另一步骤中,用脂族酮,比如丙酮或丁酮溶解所得预聚物,如果这还没有或仅仅部分发生的话。

[0103] 适合的 NH_2 - 和 / 或 NH - 官能化组分然后与剩余异氰酸酯基反应。该链延长 / 终止在这里可以在溶剂中在分散之前,在分散步骤期间或在水中在分散步骤之后进行。优选,链延长在将预聚物分散前在水中进行。

[0104] 如果采用具有 NH_2 或 NH 基团的化合物 (5) 用于链延长,预聚物的链延长优选在分散步骤之前进行。

[0105] 链延长度,即用于链延长的化合物的 NCO 反应性基团与预聚物的游离 NCO 基团的当量比是 40-150%,优选 70-120%,更优选 80-120%。

[0106] 胺组分 (3)、(4) 和 / 或 (5) 可以任选单独,或作为混合物,以水或溶剂稀释形式,以及以任何添加顺序在该方法中使用。

[0107] 如果共同使用水或有机溶剂作为稀释剂,稀释剂含量优选是 70-95wt%。

[0108] 由链延长预聚物制备 PU 分散体 (I) 是在链延长之后进行。为此,将溶解和链延长的聚氨酯聚合物引入到分散用水中,任选在严格的剪切力下,比如强烈搅拌下,或者将分散水搅拌到该预聚物溶液中。优选,将水加入到该溶解的预聚物中。

[0109] 在分散步骤之后在分散体中仍然含有的溶剂然后任选通过蒸馏来脱除。也可以在分散过程中脱除。

[0110] 取决于中和度和离子基团的含量,可以将该分散体调节至非常精细地分开,使得它实际上具有溶液的外观,但分开很粗、也充分稳定的分散体也是可行的。

[0111] PU 分散体 (I) 的固体含量是 25-65%,优选 30-60%,更优选 40-60%。

[0112] 还可以用聚丙烯酸酯改性 PU 水分散体 (I)。为此,烯属不饱和单体,例如(甲基)丙烯酸和具有 1-18 个碳原子的醇的酯,苯乙烯,乙烯酯或丁二烯的乳液聚合在这些聚氨酯分散体中进行。

[0113] 涂料组合物含有组分 (II),该组分 (II) 在其制备过程中转化为含水形式,因此作为分散体存在,或者还作为在对异氰酸酯基呈惰性的水混溶性溶剂中的溶液存在。

[0114] 可交联组分 (II) 可以通过现有技术中已知的方法来制备。它们含有羧酸和 / 或磺酸基团,优选羧酸基团,其至少一定比例可以作为亲水基团被中和。

[0115] 化合物 (2)-(6) 还可以含有 $\text{C}=\text{C}$ 双键,其可以例如来源于长链脂族羧酸或脂肪醇。烯属双键官能化也是可行的,例如通过引入烯丙基类基团,丙烯酸或甲基丙烯酸及它们

的酯。

[0116] 如在例如 EP-A 0 355 682, p. 4, l. 39-45 中所述,可交联组分 (II) 的制备通常通过以下工序来进行:首先由化合物 (1)-(6) 制备异氰酸酯官能化预聚物,在第二反应步骤中,通过在水介质中与化合物 (3)、(4) 和 (5) 反应来获得 OH- 和 / 或 NH- 官能化聚氨酯。然而,如在例如 EP-A 0 427 028, p. 4, l. 54-p. 5, l. 1 中所述,该制备还可以通过直接由组分 (1)-(6) 在水介质中的反应来形成含 OH 和 / 或 NH 基团的聚氨酯树脂的工序来进行。

[0117] 用于增长预聚物的分子量的化合物 (2) 可以、但不必首先进行在减压下的蒸馏步骤。这些化合物优选在薄膜蒸发器中在 $\geq 150^{\circ}\text{C}$, 优选 $170-230^{\circ}\text{C}$, 更优选 $180-220^{\circ}\text{C}$ 的温度下,在 ≤ 10 毫巴,优选 ≤ 2 毫巴,更优选 ≤ 0.5 毫巴的减压下连续蒸馏。在这些条件下分离出低分子量、非反应性挥发性内容物。在该蒸馏期间,分离出了 0.2-15wt%, 优选 0.5-10wt%, 更优选 1-6wt% 的挥发性内容物。

[0118] 取决于所使用的异氰酸酯的反应性,该预聚物的制备通常在 $0-140^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。组分 (1) 和 (2) 以 0.5-0.99/1, 优选 0.55-0.95/1 和更优选 0.57-0.9/1 的 NCO/OH 当量比优选使用。

[0119] 为了加速脲烷化反应,可以采用适用于加速 NCO/OH 反应的已知催化剂。实例包括叔胺,比如三乙胺或二氮杂双环辛烷 (diazobicyclooctane);有机锡化合物,比如氧化二丁基锡,二月桂酸二丁基锡或双(2-乙基己酸)锡;或其它有机金属化合物。

[0120] 该预聚物制备优选在对异氰酸酯基呈惰性的溶剂的存在下进行。与水相容的适合溶剂包括醚,酮和酯以及 N-甲基吡咯烷酮。该溶剂的量优选不超过 30wt%, 更优选是 10-25wt%, 按聚氨酯树脂和溶剂的总重量为基准计。

[0121] 至少一定比例的引入到预聚物中的酸基被中和。这可以在预聚物的制备期间或之后,而且可在水中分散期间或之后,通过添加适当的中和剂(参见前面叙述的 PU 分散体 (I)) 来进行。实例是二甲基乙醇胺,优选用作中和剂。该中和剂通常以 0.3:1 到 1.3:1, 优选 0.4:1 到 1:1 的中和剂对预聚物的酸基的摩尔比使用。

[0122] 该中和步骤优选在制备预聚物之后在 $0-80^{\circ}\text{C}$, 优选 $40-80^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。

[0123] 然后通过添加水或通过引入到水中,将羟基和 / 或氨基官能化聚氨酯转化为水分散体。

[0124] PU 聚合物 (II) 的树脂具有 1,000-30,000, 优选 1,500 到 10,000 的数均分子量 M_n ; 10-80, 优选 15-40mg KOH/g 的酸值;以及 0.5-6wt%, 优选 1.0-4wt% 的 OH 含量。

[0125] PU 分散体 (I) 和 (II) 可以含有作为其它组分 (7) 的抗氧化剂,光稳定剂和 / 或其它添加剂。

[0126] 可以任选使用的光稳定剂和抗氧化剂 (7) 包括已知用于聚氨酯和聚氨酯分散体的添加剂,例如在“Lichtschutzmittel für Lacke”(A. Valet, Vincentz Verlag, Hanover, 1996) 和“Stabilization of Polymeric Materials”(H. Zweifel, Springer Verlag, Berlin, 1997) 中有述。PU 分散体还可以含有已知用于 PU 分散体的所有添加剂,例如乳化剂,消泡剂和增稠剂,填料,增塑剂,颜料,碳黑和硅溶胶以及铝、粘土或石棉的分散体。

[0127] 涂料组合物还可以含有交联剂 (III)。根据交联剂的选择,可以制备单组分涂料组合物和双组分涂料组合物。在本发明中,单组分涂料被理解为指涂料组合物,其中粘结剂组分和交联剂组分可以一起储存,不会发生明显的或对后续施涂有害的程度的交联作用。该

交联作用只有在施涂时在交联剂活化之后发生。该活化例如可以通过升高温度来实现。在本发明中,双组分涂料组合物被理解为指涂料组合物,其中由于高反应性,粘结剂组分和交联剂组分必须在独立的容器内储存。该双组分只有在施涂前不久混合,然后通常不用另外活化而起反应。然而,还可以采用催化剂,或者使用较高的温度来加速交联反应。

[0128] 适合的交联剂(III)包括封闭或未封闭多异氰酸酯交联剂,酰胺-和胺-甲醛树脂,酚醛树脂,醛和酮树脂(比如苯酚-甲醛树脂),甲阶酚醛树脂,呋喃树脂,脲树脂,氨基甲酸酯树脂,三嗪树脂,蜜胺树脂,苯并胍胺树脂,氨基树脂和苯胺树脂,比如在“Lackkunstharze”,H. Wagner, H. F. Sarx, Carl Hanser VerlagMunich, 1971 中所述的那些。多异氰酸酯是优选的。

[0129] 具有游离异氰酸酯基的多异氰酸酯尤其优选作为交联剂组分(III),因为所得水性聚氨酯涂料显示了特别高的涂料性能水平。适合的交联剂(III)包括1-异氰酸根-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根甲基-环己烷,六亚甲基二异氰酸酯,1,4-二异氰酸根环己烷或双-(4-异氰酸根环己烷)-甲烷或1,3-(双-2-异氰酸根丙-2-基)-苯,或者含有脲二酮、缩二脲、异氰脲酸酯或亚氨基噁二嗪二酮基团的多异氰酸酯加合物比如由六亚甲基二异氰酸酯,1-异氰酸根-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根甲基-环己烷或双-(4-异氰酸根环己烷)-甲烷制备的那些,以及含有脲烷基团并且由2,4-和/或2,6-二异氰酸根甲苯或1-异氰酸根-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根甲基-环己烷和低分子量多羟基化合物,比如三羟甲基丙烷,异构丙二醇或丁二醇或此类多羟基化合物的混合物制备的多异氰酸酯加合物。

[0130] 还可以使用双组分涂料组合物。

[0131] 含游离异氰酸酯基的化合物可以任选通过与所谓的封闭剂反应而转化为低反应性衍生物,所述衍生物只有在活化后才起反应,例如在较高的温度下。适用于这些多异氰酸酯的封闭剂包括一元醇,比如甲醇,乙醇,丁醇,己醇,环己醇和苄醇;脲类,比如丙酮脲,甲基乙基酮脲和环己酮脲;内酰胺比如 ϵ -己内酰胺;苯酚类;胺比如二异丙基胺或二丁基胺;二甲基吡唑;三唑;丙二酸二甲基酯,丙二酸二乙酯或丙二酸二丁酯。

[0132] 基于脂族、环脂族、芳脂族和/或芳族异氰酸酯,优选脂族或环脂族异氰酸酯的具有游离异氰酸酯基的低粘度、疏水性或亲水性多异氰酸酯的使用是更尤其优选的,因为这样的话可以获得非常高的涂层抗性水平。这些多异氰酸酯通常具有10-3,500mPas的粘度(23°C)。

[0133] 如果必要,这些多异氰酸酯可以与少量的惰性溶剂混合使用,以便将粘度降低至所述范围内的值。三异氰酸根壬烷还可以单独或作为混合物在组分(III)中使用。

[0134] 组分(I)和(II)通常是充分亲水的,这样确保了甚至作为组分(III)的疏水性交联剂的分散性。然而,如果需要,还可以添加已知的其它的外部乳化剂。然而,水溶性或分散性多异氰酸酯,比如改性成含有羧酸盐、磺酸盐和/或聚环氧乙烷基团和/或聚环氧乙烷/环氧丙烷基团的那些还可以用作组分(III)。在组分(III)中使用上述类型的各种交联剂的混合物也是可行的。

[0135] 在水中可分散、可乳化或可溶解并且不同于组分(I)-(III)的成分的聚合物适合作为组分(IV)的成膜树脂。它们的例子是任选含有环氧基的聚酯,聚氨酯,丙烯酸类聚合物,乙烯基聚合物比如聚乙酸乙烯酯,聚氨酯分散体,聚丙烯酸酯分散体,聚氨酯-聚丙烯酸酯混杂分散体,聚乙烯基醚或聚乙烯基酯分散体和聚苯乙烯或聚丙烯腈分散体。组分

(IV) 的成膜树脂的固体含量优选是 10-100wt%，更优选 30-100wt%。

[0136] 将 PU 聚合物 (I) 和 PU 聚合物 (II) 分散于水中，并与交联剂 (III) 和任选与成膜树脂 (IV) 混合。

[0137] 还可能的是，PU 聚合物 (II) 以在水混溶性的、且对异氰酸酯基呈惰性的溶剂中的溶液的形式存在，以及通过将它引入到 PU 分散体 (I) 中而转移到水相中，然后与交联剂 (III) 和任选与成膜树脂 (IV) 混合。

[0138] 选择交联剂 (III) 同与之起反应的含组分 (II) 和任选的 (IV) 的化合物的比率，使得可与交联剂反应的 (II) 和 (IV) 的基团（例如 OH 基团）与交联剂的反应性基团（在异氰酸酯的情况下，NCO 基团）的当量比是 0.5 : 1.0-3.5 : 1.0，优选 1.0 : 1.0-3.0 : 1.0，更优选 1.0 : 1.0-2.5 : 1.0。

[0139] 组分 (I)、(II) 和 (IV) 的混合物优选含有 5-95wt%，尤其优选 25-75wt% 的组分 (II)，其中选择 (I) 和 (IV) 的量，使得 (I)、(II) 和 (IV) 的总量合计为 100wt%。

[0140] 涂料组合物可以含有普通涂料添加剂比如消泡剂，增稠剂，颜料，分散助剂，消光剂，催化剂，防结皮剂，抗沉降剂和 / 或乳化剂，以及增强所需柔软手感效果的添加剂。在涂料组合物的制备过程中引入添加剂的时间不是严格要求的。

[0141] 固化通常在室温到 130℃ 的温度下进行。在这方面，使用来封闭多异氰酸酯作为交联剂的双组分技术允许使用在上述范围内的相对低的固化温度。

[0142] 涂层在载体薄膜上的形成可以通过各种喷涂方法，例如压缩空气，无气或静电喷涂方法，采用单组分或任选双组分喷涂设备来进行。然而，涂料组合物还可以通过其它方法，例如通过刷涂，辊涂，浸涂或刮涂实施涂。

[0143] 为了涂布薄膜上的部分区域，例如优选使用丝网印刷。层厚度可以是 2 微米到 100 微米，优选 5-75 μm，更优选 5-50 μm。

[0144] 为了制备复合薄膜，可以使用普通塑料，例如 PET，聚碳酸酯，PMMA 或聚砜的薄膜作为载体层。这些薄膜任选可以通过诸如电晕处理之类的方法来进行预处理。薄膜优选具有 2-2,000 微米的厚度。优选使用聚碳酸酯和聚碳酸酯共混物的载体层。载体薄膜还可以包括几层塑料的复合薄膜。

[0145] 已知或可市购的所有聚碳酸酯适合作为载体薄膜。适合作为载体薄膜的聚碳酸酯优选具有 10,000 到 60,000g/mol 的分子量。它们例如根据 DE-B-1 300 266 的方法通过界面缩聚，或者根据 DE-A-1 495 730 的方法通过碳酸二苯酯与双酚类的反应来获得。优选的双酚是 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷，通常称为双酚 A。

[0146] 还可以使用其它适合的芳族二羟基化合物，比如 2,2-二(4-羟基苯基)戊烷，1,6-二羟基萘，4,4'-二羟基二苯基硫烷，4,4'-二羟基二苯基醚，4,4'-二羟基二苯基砜，4,4'-二羟基二苯基甲烷，1,1-二(4-羟基苯基)乙烷，4,4'-二羟基二苯基-或二羟基二苯基环烷烃，优选二羟基二苯基环己烷类或二羟基环戊烷类，以及这些二羟基化合物的混合物。

[0147] 尤其适合作为载体薄膜的聚碳酸酯是含有由间苯二酚或烷基间苯二酚的酯衍生的单元的那些，比如在 WO 00/15718 或 WO 00/26274 中所述的那些。这些聚碳酸酯例如由 General Electric Company 以 **Sollx®** 的商品名出售。

[0148] 除了这些载体薄膜以外，还可以采用塑料的共混物或混合物。聚碳酸酯和聚酯例如聚对苯二甲酸丁二醇酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯的共混物，以及环己烷二羧酸和环己烷

二甲醇的聚酯已经证明是特别有利的。此类产品以**Bayfol®**的名称由 Bayer Material Science AG 出售或以**Xylex®**的名称由 General Electric Company 出售。

[0149] 还可以使用根据 US-A 3 737 409 的共聚碳酸酯。以高热变形点为特征的基于双酚 A 和二-(3,5-二甲基二羟基苯基)砜的共聚碳酸酯是特别有意义的。还可以采用不同聚碳酸酯的混合物。

[0150] 抗冲击 PMMA 是用适合的添加剂赋予抗冲击性的聚甲基丙烯酸甲酯并且优选使用。适合的冲击改性 PMMA 例如由 M. Stickler, T. Rhein 描述在 Ullmann's 工业化学百科全书 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry), 第 A21 卷, 第 473-486 页, VCH Publishers Weinheim 1992 和 H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, VDI-Verlag Düsseldorf, 1992 中。

[0151] 所有已知方法(例如用接套或共挤出或分层层压)适合于制备载体薄膜。载体薄膜还可以用溶液流延。

[0152] 载体薄膜的表面可以有光泽的,有纹理的或无光的。

[0153] 适合的背面注塑、背面流延或背面压制塑料包括所有已知的热塑性聚合物材料。适合的材料包括热塑性聚合物,比如聚烯烃,例如聚乙烯或聚丙烯;聚酯,例如聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET);聚环烯烃;聚(甲基)丙烯酸酯;聚酰胺;聚碳酸酯;聚氨酯;聚缩醛,例如聚甲醛(POM);聚苯乙烯类;聚苯醚;聚砜类;聚醚砜类;聚醚酮类;苯乙烯聚合物(共聚物);或这些聚合物的混合物。

[0154] 尤其适合的聚碳酸酯是双酚 A 和 TMC-双酚聚碳酸酯。优选的聚合物混合物包括聚碳酸酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯或聚碳酸酯和 ABS 聚合物。

[0155] 由于在复合薄膜中的柔软手感层的非常好的成形性能和良好附着力以及良好的拉伸性能,不仅能够生产水平形状的,即基本平坦的,或壳形模制品,而且可以生产具有锯齿状和造型,包括垂直形状和凹陷(比如移动电话键区)在内的那些模制品。在具有要求的几何结构的复合模制品的情况下,还可以获得该复合薄膜所伴有的良好表面性能。

[0156] 根据本发明的复合模制品用于电信设备和车辆、船舶和飞机制造。

[0157] 以下借助实施例来更详细说明本发明。

[0158] 实施例

[0159] 所用薄膜:

[0160] **Bayfol® CR 6-2**:出自 Bayer Material Science AG 的由聚碳酸酯共混物制备的 375 μm 厚挤出薄膜

[0161] 用于柔软手感涂层材料:

[0162] 组分 I:

[0163] **Bayhydrol® PR 240**:

[0164] 脂族阴离子亲水性 PU 分散体,不含羟基并具有 40% 的固体含量和 100-300nm 的平均粒度,出自德国勒沃库森 Bayer Material Science AG。

[0165] **Bayhydrol® XP 2419**:

[0166] 脂族阴离子亲水性 PU 分散体,不含羟基,并且具有 50% 的固体含量,出自德国勒沃库森 Bayer Material Science AG。

[0167] 组分 II:

[0168] **Bayhydrol®** XP 2429:

[0169] 具有 55% 固体含量, 大约 0.8% 的 OH 含量的脂族羟基官能化聚酯-聚氨酯分散体, 出自德国勒沃库森 Bayer MaterialScience AG。

[0170] **Bayhydrol®** VP LS 2058:

[0171] 羟基官能化聚丙烯酸酯水分散体, 具有大约 42% 的固体含量, 大约 2% 的 OH 含量, 出自德国勒沃库森 Bayer MaterialScience AG。

[0172] **Bayhydrol®** A 145:

[0173] 可水稀释的 OH 官能化聚丙烯酸酯分散体, 具有大约 45% 的固体含量, 基于固体树脂的大约 3.3% 的 OH 含量, 出自德国勒沃库森 BayerMaterialScience AG。

[0174] **Bayhydrol®** PT 241:

[0175] 羟基官能化聚酯-聚氨酯分散体, 具有大约 41% 的固体含量, 基于固体树脂的大约 2.5% 的 OH 含量, 出自德国勒沃库森 BayerMaterialScience AG。

[0176] 组分 III:

[0177] **Bayhydur®** 3100:

[0178] 基于六亚甲基-二异氰酸酯 (HDI) 的亲水性脂族多异氰酸酯, 具有 17.4% 的异氰酸酯含量, 出自德国勒沃库森 Bayer MaterialScienceAG。

[0179] 添加剂:

[0180] BYK 348: 润湿剂 (BYK-Chemie, Wesel, DE)

[0181] Tego-Wet KL 245: 流动添加剂, 50% 水中浓度 (Tegochemie, Essen, DE)

[0182] Aquacer 535: 蜡乳液 (BYK-Chemie, Wesel, DE)

[0183] Defoamer DNE: 消泡剂 (K. Obermeyer, Bad Berleburg, DE)

[0184] Sillitin Z86: 填料 (Hoffmann & **Söhne**, Neuburg, DE)

[0185] Pergopak M3: 填料, 消光剂 (Martinswerk, Bergheim, DE)

[0186] Talcum IT extra: 消光剂 (Norwegian Talc, Frankfurt, DE) **Bayferrox®** 着色颜料 (黑色) (Bayer AG, Leverkusen, DE)

[0187] OK 412: 消光剂 (Degussa, Frankfurt, DE)

[0188] MPA: 乙酸 1-甲氧基-2-丙基酯

[0189] 表 1: 在实施例 1-6 中使用的涂料组合物 (实施例 1 和 2: 根据本发明的柔软手感涂层, 实施例 3-6: 对比实施例); 透明涂料组合物

[0190]

实施例	1	2	3	4	5	6
组分 I:						
Bayhydrol® PR 240	38.2	-	-	-	-	-
Bayhydrol® XP 2419	-	33.5	-	-	-	-
组分 II:						
Bayhydrol® XP 2429	28.2	30.6	53.8	-	-	-
Bayhydrol® VP LS 2058	-	-	-	46.6	-	-
Bayhydrol® A 145	-	-	-	-	51.3	-
Bayhydrol® PT 241	-	-	-	-	-	58.1
软化水	14.2	15.3	19.5	12.2	13.0	11.4
消泡剂 DNE	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Byk 348	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Tegowet KL 245	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Aquacer 535	1.4	1.5	1.7	1.7	1.6	1.6
Sillitin Z 86	3.3	3.6	3.9	3.9	3.7	3.6
Pergopak M3	5.0	5.4	5.8	5.9	5.5	5.5
OK 412	1.7	1.8	1.9	2.0	1.8	1.8
组分 III:						
固化剂: Bayhydur® 3100 75%MPA	6.4	6.9	12.2	26.5	21.9	16.8
总计:	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
NCO/OH 比率	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
固体含量	~50	~50	~50	~50	~50	~50
施涂参数	空气压力: 3 巴; 喷嘴尺寸: 1.4; 干燥: 10' RT+30' 80℃+16h 60℃					

[0191] 所述全部量按重量百分率计。

[0192] 在预分散之后,通过用实验室振荡器研磨来制备原料涂料组合物(组分(I)和(II)以及添加剂)。分散体的温度超过了 40℃。然后用大约 10 分钟搅拌入 OK 412。在交联之后,将涂料体系调节至大约 30s 的流出时间(添加水;DIN ISO 2431,5mm 喷嘴),通常以单层喷涂于薄膜 Bayfol® CR 6-2 的粗糙面,再于下列干燥条件下干燥:在空气中在 RT 下蒸发 10 分钟,在 80℃下蒸发 30 分钟以及在 60℃下蒸发 16 小时(老化)。

[0193] 涂层厚度是 30-40 μm。

[0194] 然后测试用涂层涂布的薄膜的各种性能。结果在以下表 2 和 3 中示出。

[0195] 表 2:用涂层 1-6 涂布的 Bayfol® CR 6-2 薄膜的试验结果

[0196]

实施例	视觉印象和 触觉性能 ¹	光泽 60° ²	耐溶剂性 (1min 静 止) ³ 在 EtAc/MPA/X EtOH/SP/H ₂ O 中	摩擦掉色测 定器试验 ⁴ -/+ 乙醇 行程, 动态
1(本发明)	无瑕疵 1	3. 2	4/2/1 2/1/0	> 100/20
2(本发明)	无瑕疵 2	3. 2	4/2/1 2/1/0	> 100/15
3(对比)	无瑕疵 2-3	1. 2	4/2/1 2/1/0	> 100/20
4(对比)	无瑕疵 5	1. 3	1/1/1 0/1/0	> 100/20
5(对比)	无瑕疵 5	2. 6	1/1/1 0/1/0	> 100/100
6(对比)	无瑕疵 5	0. 9	1/1/1 0/1/0	> 100/20

[0197] EtAc = 乙酸乙酯, MPA = 乙酸 1- 甲氧基 -2- 丙基酯, X = 二甲苯, EtOH = 乙醇, SP = 优级汽油

[0198] 用高压成形的热成形能力

[0199] 根据实施例 1-6 涂布的 **Bayfol®** 6-2 薄膜根据 DE-A 38 40 542 成形。用出自 HDVF Kunststoffmaschinen GmbH 的高压成形装置 SAMK360 型进行实验。使用加热通风隔膜作为背面注塑实验的成形模具。如下选择成形参数: 加热速率 13 秒, 加热场设置 240-280℃, 模具温度 100℃, 成形压力 120 巴。按照形状冲压所成形的薄膜。在成形之后目测评价涂层的附着力、开裂和白色变色。

[0200] 表 3: 用涂层 1-6 涂布的 **Bayfol®** CR 6-2 薄膜的试验结果

[0201]

实施例	摆撞硬度 ⁵ [s]	在 12s 加热速率下的热成形性能 ⁶ 模具 :2 个隔膜
1(本发明)	43	0-1
2(本发明)	28	0-1
3(对比)	48	3
4(对比)	39	5
5(对比)	74	5
6(对比)	20	5

[0202] ¹ 触觉性能 ;数值 :0(非常好) ;1(良好) ;2(满意) ,3 和 4(不再充分) ;5(低劣)

[0203] ² 光泽

[0204] ³ 与棉绒垫接触 (1 分钟, 室温) :0(无损坏) -5(涂层毁坏)

[0205] ⁴ Crockmeter Atlas CM 6 :直到看见所用亚麻布变色为止的行程数 ;- =干布,+ =用乙醇浸泡的布

[0206] ⁵ 根据 DIN EN ISO 1522 的 **König** 摆撞硬度

[0207] ⁶ 数值 :0(非常好) ;1(良好) ;2(满意) ,3 和 4(不再充分) ;5(低劣)

[0208] 0(无裂纹)

[0209] 1(轻微开裂)

[0210] 2(开裂)

[0211] 3(较严重的开裂)

[0212] 4(严重开裂)

[0213] 5(在大部分区域中的非常严重的开裂)

[0214] 表 2 和 3 所列出的结果证明, 仅仅用根据本发明采用的柔软手感透明涂层能获得涂层薄膜的极好的热成形能力 (实施例 1 和 2)。

[0215] 表 4 :在实施例 7-12 中使用的涂料组合物 (实施例 7 和 8 :根据本发明的柔软手感涂层, 实施例 9-12 :对比实施例) ;颜料着色的单层面漆体系 (黑色)

[0216] 表 4

[0217]

实施例	7	8	9	10	11	12
组分 I:						
Bayhydrol® PR 240	28.3	-	-	-	-	-
Bayhydrol®XP 2419	-	27.5	-	-	-	-
组分 II:						
Bayhydrol® XP 2429	20.6	25.0	37.8	-	-	-
Bayhydrol® VP LS 2058	-	-	-	33.3	-	-
Bayhydrol® VP A 145	-	-	-	-	38.8	-
Bayhydrol® PT 241	-	-	-	-	-	45.0
软化水	26.5	17.5	31.0	24.6	21.6	18.8
消泡剂 DNE	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Byk 348	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4
Tegowet KL 245	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Aquacer 535	1.0	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2
Sillitin Z 86	2.4	2.9	2.7	2.8	2.8	2.8
Pergopak M3	3.6	4.4	4.1	4.2	4.2	4.2
Talc IT extra	1.2	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4
Bayferrox® 318M	9.6	11.7	10.9	11.3	11.2	11.3
OK 412	1.2	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4
组分 III:						
固化剂: Bayhydur® 3100 75%MPA	4.7	5.7	8.6	18.9	16.5	13.0
总计:	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
NCO/OH 比率	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
固体含量	~55	~55	~55	~55	~55	~55
施涂	空气压力: 3 巴; 喷嘴尺寸: 1.4; 干燥: 10'RT+30'80℃+16h 60℃					

[0218] 所述全部量按重量百分率计。

[0219] 在预分散之后,通过用实验室振荡器研磨来制备原料涂料组合物。分散体的温度不超过 40℃。然后用大约 10 分钟搅拌入 OK 412。在交联之后,通过添加水将涂料体系调节至大约 30s 的流出时间 (DINISO 2431, 5mm 喷嘴),通常以单层喷涂于薄膜 Bayfol® CR 6-2 的粗糙面,再于下列干燥条件下干燥:在空气中在 RT 下蒸发 10 分钟,在 80℃下蒸发 30

分钟以及在 60℃下蒸发 16 小时（老化）。

[0220] 涂层厚度是 30-40 μm。

[0221] 然后测试用涂层涂布的薄膜的各种性能。结果在以下表 5 和 6 中示出。

[0222] 表 5 :用涂层 7-12 涂布的 **Bayfol®** CR 6-2 薄膜的试验结果

[0223]

实施例	视觉印象和 触觉性能 ¹	光泽 60° ²	耐溶剂性 (1min 静止) ³ 在 EtAc/MPA/X EtOH/SP/H ₂ O 中	摩擦掉色测 定器试验 ⁴ -/+ 乙醇 行程, 动态
7(本发明)	少许孔 1	1.6	5/4/5 2/4/0	> 100/20
8(本发明)	少许孔 2	1.7	4/4/4 3/3/0	> 100/10
9(对比)	少许孔 2-3	0.5	4/3/3 2/2/0	> 100/15
10(对比)	无瑕疵 5	0.6	1/0/1 1/1/0	80/10
11(对比)	无瑕疵 5	0.7	1/0/0 1/0/0	50/80
12(对比)	无瑕疵 5	0.3	2/0/0 1/1/0	> 100/15

[0224] 用高压成形的热成形能力

[0225] 根据实施例 7-12 涂布的 **Bayfol®** 6-2 薄膜根据 DE-A 38 40 542 成形。用出自 HDVF Kunststoffmaschinen GmbH 的高压成形装置 SAMK360 型进行实验。使用加热通风隔膜作为背面注塑实验的成形模具。如下选择成形参数：加热速率 13 秒，加热场设置 240-280℃，模具温度 100℃，成形压力 120 巴。按照形状冲压所成形的薄膜。在成形之后目

测评价涂层的附着力、开裂和白色变色。

[0226] 表 6 :用涂层 7-12 涂布的**Bayfol®** CR 6-2 薄膜的试验结果

[0227]

实施例	摆撞硬度 ⁵ [s]	在 12s 加热速率下的热成形性能 ⁶ 模具 :2 个隔膜
7(本发明)	45	0-1
8(本发明)	29	1
9(对比)	42	3
10(对比)	45	5
11(对比)	73	5
12(对比)	22	4

[0228] 表 5 和 6 所列出的结果证明,仅仅用根据本发明的特定颜料着色的柔软手感涂层能获得涂层薄膜的极好的热成形能力(实施例 7 和 8)。

[0229] 实施例 13 :用丝网印刷施涂

[0230] 在预分散之后,通过用实验室振荡器研磨来制备对应于实验 1-12 的原料涂料组合物。分散体的温度不超过 40℃。然后用大约 10 分钟搅拌入 OK 412。在用**Bayhydur®** 3100 交联之后,用玻璃棒将该涂料体系与 Borchigel I 75(25%,在水中;出自 Borchers 的增稠剂)混合。此后,用丝网印刷法将它印刷在**Bayfol®** CR 的粗糙面,将该薄膜在室温下储存 10 分钟。然后将该薄膜在隧道式干燥器中在 65℃下以 2m/min 干燥。

[0231] 涂层厚度是大约 10 μ m。

[0232] 评价 :用实施例 1、2、7 和 8 的柔软手感涂层印刷的薄膜具有令人愉悦的手感,并且可以在压力下成形 (HPF),不会出现白断口和开裂。

[0233] 实施例 14 :背面注塑的适用性

[0234] 将冲压、成形和涂层薄膜放置在打开的注塑模具内,使得用柔软手感涂层涂布的实施例 1-12 的成形薄膜的面与热塑性材料的注塑点相反。通过静电带电将该薄膜固定于模具内。在封闭模具后,注入具有 1.3 的相对粘度(在二氯甲烷中在 20℃和 0.5g/100cl 的浓度下测定)的双酚 A 聚碳酸酯。成品组件的总厚度是 6mm。

[0235] 评价 :在背面注塑之后,用柔软手感涂层涂布的复合模制品没有显示发光区域。具有小的半径的所形成的背面注塑复合薄膜的区域还在整个区域显示了均匀的消光并具有令人愉悦的手感。

[0236] 虽然在前文为了举例说明的目的详细描述了本发明,但应该理解的是,这些细节仅仅用于该目的,本领域的技术人员在不偏离本发明的精神和范围的情况下可以在此基础上做出许多改变。本发明的范围可以用权利要求书来限定。

[0237] 综上所述,本发明提供的部分技术方案如下:

[0238] 1. 复合塑料模制品,其含有:

[0239] A) 可热塑成形的、耐热性复合薄膜,其具有:

[0240] A1) 热塑性树脂的载体薄膜和

[0241] A2) 涂布在载体薄膜(A1)的一个面上的柔软手感涂层,和

[0242] B) 在背对柔软手感涂层的载体薄膜(A1)面上的热塑性材料层,

[0243] 其中柔软手感涂层(A2)由含有下列组分的组合物获得:

[0244] i) 不含羟基和/或胺基的聚氨酯和/或聚氨酯-脲,

[0245] ii) 含有羟基和/或胺基的离子改性聚氨酯和/或聚氨酯-脲,

[0246] iii) 至少一种交联剂,

[0247] iv) 任选的成膜树脂,和

[0248] v) 任选的添加剂。

[0249] 2. 制备技术方案1的复合塑料模制品的方法,该方法包括:

[0250] I) 将热塑性树脂的载体薄膜(A1)和涂布在载体薄膜(A1)的一个面上的柔软手感涂层(A2)的可热塑成形的、耐热性复合薄膜(A)引入到模具内,和

[0251] II) 在背对柔软手感涂层的面上用热塑性树脂背面注塑、背面压制、背面流延或背面发泡复合薄膜A),

[0252] 其中该柔软手感涂层由含有下列组分的组合物获得:

[0253] i) 不含羟基和/或胺基的聚氨酯和/或聚氨酯-脲,

[0254] ii) 含有羟基和/或胺基的离子改性聚氨酯和/或聚氨酯-脲,

[0255] iii) 至少一种交联剂,

[0256] iv) 任选的成膜树脂,和

[0257] v) 任选的添加剂。

[0258] 3. 含有技术方案1的复合塑料模制品的通信设备、机动车辆、船舶或飞机。

[0259] 本发明还提供的以下技术方案:

[0260] 1'. 复合塑料模制品,其含有:

[0261] A) 可热塑成形的、耐热性复合薄膜,其具有:

[0262] A1) 热塑性树脂的载体薄膜和

[0263] A2) 涂布在载体薄膜(A1)的一个面上的柔软手感涂层,和

[0264] B) 在背对柔软手感涂层的载体薄膜(A1)面上的热塑性材料层,

[0265] 其中柔软手感涂层(A2)由含有下列组分的组合物获得:

[0266] i) 不含羟基和/或胺基的聚氨酯和/或聚氨酯-脲,

[0267] ii) 含有羟基和/或胺基的离子改性聚氨酯和/或聚氨酯-脲,

[0268] iii) 至少一种交联剂,

[0269] iv) 任选的成膜树脂,和

[0270] v) 任选的添加剂;

[0271] 其中非官能化不含羟基和/或胺基的聚氨酯和/或聚氨酯-脲 i) 以及官能化可交联的含有羟基和/或胺基的离子改性聚氨酯和/或聚氨酯-脲 ii) 由下列组分获得:

[0272] (1) 多异氰酸酯,

- [0273] (2) 具有 200-8,000g/mol 的数均分子量的聚合多元醇,
- [0274] (3) 具有 62-400 的数均分子量的低分子量化合物,它具有总共两个或多个羟基和 / 或氨基,
- [0275] (4) 具有一个羟基或氨基的作为链终止剂的化合物,
- [0276] (5) 异氰酸酯反应性离子或潜离子亲水化合物,和
- [0277] (6) 异氰酸酯反应性非离子亲水化合物。
- [0278] 2'. 制备技术方案 1' 的复合塑料模制品的方法,该方法包括:
- [0279] I) 将热塑性树脂的载体薄膜 (A1) 和涂布在载体薄膜 (A1) 的一个面上的柔软手感涂层 (A2) 的可热塑成形的、耐热性复合薄膜 (A) 引入到模具内,和
- [0280] II) 在背对柔软手感涂层的面上用热塑性树脂背面注塑、背面压制、背面流延或背面发泡复合薄膜 A),
- [0281] 其中该柔软手感涂层由含有下列组分的组合物获得:
- [0282] i) 不含羟基和 / 或胺基的聚氨酯和 / 或聚氨酯-脲,
- [0283] ii) 含有羟基和 / 或胺基的离子改性聚氨酯和 / 或聚氨酯-脲,
- [0284] iii) 至少一种交联剂,
- [0285] iv) 任选的成膜树脂,和
- [0286] v) 任选的添加剂;
- [0287] 其中非官能化不含羟基和 / 或胺基的聚氨酯和 / 或聚氨酯-脲 i) 以及官能化可交联的含有羟基和 / 或胺基的离子改性聚氨酯和 / 或聚氨酯-脲 ii) 由下列组分获得:
- [0288] (1) 多异氰酸酯,
- [0289] (2) 具有 200-8,000g/mol 的数均分子量的聚合多元醇,
- [0290] (3) 具有 62-400 的数均分子量的低分子量化合物,它具有总共两个或多个羟基和 / 或氨基,
- [0291] (4) 具有一个羟基或氨基的作为链终止剂的化合物,
- [0292] (5) 异氰酸酯反应性离子或潜离子亲水化合物,和
- [0293] (6) 异氰酸酯反应性非离子亲水化合物。
- [0294] 3'. 含有技术方案 1' 的复合塑料模制品的通信设备、机动车辆、船舶或飞机。