

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C10B 45/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510113473.3

[43] 公开日 2006 年 4 月 19 日

[11] 公开号 CN 1760330A

[22] 申请日 2005.10.12

[21] 申请号 200510113473.3

[30] 优先权

[32] 2004.10.12 [33] DE [31] 102004049591.2

[71] 申请人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 T·波尔 U·克利珀特

T·蒙策迈 F·科博尔

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

具有柔软感效果的水性发泡涂料

[57] 摘要

本发明提供一种具有柔软感性质的水性制品、通过这些制品的机械发泡得到的泡沫、和基于此泡沫的具有柔软感效果的涂层。该制品包括水性聚氨酯-聚脲分散体、羟基官能的水性或可水稀释的粘合剂、可被亲水改性过的多异氰酸酯，和泡沫稳定剂。

- 1.具有柔软感效果的水性制品，其包括：
- A)水性聚氨酯-聚脲分散体，
- 5 B)羟基官能的、水性的或可水稀释的粘合剂，
- C)多异氰酸酯，其可被亲水改性过，和
- D)泡沫稳定剂。
- 2.如权利要求1所述的水性制品，其特征在于，组分A)包括选自下列的单元：
- 10 a1)分子量至少为300的聚酯、聚酰胺酯、聚碳酸酯、聚缩醛和聚醚多元醇，其至少含有两个游离的羟基基团并且能与异氰酸酯基团发生反应，
- a2)分子量在62至299范围内的二醇，
- a3)基于环氧乙烷和环氧丙烷共聚物的非离子型亲水化剂，
- a4)二异氰酸酯或多异氰酸酯，
- 15 a5)脂族和/或脂环族伯和/或仲多胺，
- a6)异氰酸酯-活性的、离子型的或潜离子型的亲水化合物。
- 3.如权利要求2所述的水性制品，其特征在于，所述多元醇组分a1)是聚四亚甲基二醇和聚碳酸酯多元醇的组合。
- 4.如权利要求1所述的水性制品，其特征在于，所述水性聚氨酯-聚脲分散体A)具有每100克聚氨酯-聚脲树脂中1至30毫摩尔的阴离子基团含量。
- 20 5.如权利要求1所述的水性制品，其特征在于，羟基官能聚酯-聚氨酯树脂作为组分B)使用。
- 6.如权利要求5所述的水性制品，其特征在于，组分B)含有作为亲水基团的羧酸基团。
- 25 7.如权利要求1所述的水性制品，其特征在于，组分B)的平均分子量Mn为1000至30000，酸的数量为10至80，羟基含量为0.5重量%至5重量%。
- 8.如权利要求1所述的水性制品，其特征在于，组分C)是聚醚-亲水性化

的多异氰酸酯。

9. 如权利要求 1 所述的水性制品，其特征在于，组分 D)是阴离子表面活性剂。

10.一种柔软感泡沫，其包括如权利要求 1 所述的水性制品。

5 11.一种制备如权利要求 10 所述的柔软感泡沫的方法，其中组分 A)至 D)用机械混合器发泡。

12.一种用在汽车内部的涂料，其包括如权利要求 10 所述的柔软感泡沫。

13.一种柔软感涂层，其由如权利要求 10 所述的柔软感泡沫和基材组成。

14.如权利要求 13 所述的柔软感涂层，其特征在于，所述基材是由热塑性
10 塑料和/或热固性聚合物制成的柔韧性的和/或可延展的基材。

具有柔软感效果的水性发泡涂料

5 技术领域

本发明涉及一种新型的具有柔软感性质的水性制品，涉及通过这些制品的机械发泡而得到的泡沫，以及涉及基于此泡沫的具有柔软感效果的涂料。

背景技术

10 多年来，与努力实现汽车重量的减轻携手并进的是塑料的用量越来越大，尤其是使用在汽车内部。美学和技术方面的需要使得汽车中的塑料部件通常要上漆，目的是：保护塑料抵御外部影响，诸如日照以及化学腐蚀、受热和机械压力的影响；获得特定的颜色和色彩效果；掩盖塑料表面的缺陷或使塑料表面摸起来感觉（触感）很好。为了改善汽车内部塑料部件的触感性质，近年来越
15 来越多地使用所谓的柔软感面漆。为了本发明的目的，“柔软感”效果是指一种在部件漆过的表面上的特别的触觉感觉（触感）。这种触感可用诸如“天鹅绒似的”、“柔软的”、“橡胶似的”或“温暖的”之类的术语来描述，然而，例如，上过漆的车身表面或者如 ABS、Makrolon®(聚碳酸酯，Bayer AG) 或树脂玻璃之类的未上漆或已经上过常规透明漆或面漆的塑料盘的表面，感觉上是
20 凉爽而平滑的。为了跟上避免向环境排放溶剂的发展趋势，在过去的几年里，基于聚氨酯化学的水性柔软感面漆已经得到开发，例如在 DE-A4406159 中所揭示者。在具有良好的柔软感效果的同时，这些面漆也产生对于塑料基材具有良好的抵抗能力和保护效果的涂层。

与此同时，对于汽车内部舒适度的要求进一步提高，因此所需的柔软感效
25 果并不能总是仅仅通过比较薄的薄膜涂层来实现。例如，通过 DE-A10037157 中所描述的凝胶涂层可提供实际上更好的舒适度。但是，此类涂层由于其多层结构而使其生产过程复杂，因而成本较高。

DE-A2264853 和 DE-A4230997 揭示了是如何由水性聚氨酯-聚脲分散体开

始,通过产生发泡泡沫并对基材进行涂敷以形成细孔、平滑涂层的。但是,这些体系的缺陷是可如此得到的发泡涂料对常用溶剂的稳定性不够。

依据 DE-A2264853 和 DE-A4230997 中的教导,可通过加入所谓的交联剂来提高对溶剂和化学品的抵抗性;但是,已出现的问题是,由于在聚氨酯-聚脲中缺少活性基团,这种交联作用对抵抗性的改善是有限度的,所以在没有其它面漆/终饰的情况下,对例如汽车内饰的维护而言是不够的。

发明内容

令人惊喜的是,现在已发现通过机械发泡(发泡泡沫)可得到的特定的水性制品适用于产生发泡涂料,该涂料一方面表现出良好的触感(柔软感效果),而另一方面,与未发泡的涂料相比,即使没有其它的面漆/终饰的情况下,也具有明显优越的耐磨性和耐溶剂性。

本发明提供一种具有柔软感性质的水性制品,其包括:

- A)聚氨酯-聚脲水性分散体,
- B)羟基官能的、水性的或可水稀释的粘合剂,
- C)多异氰酸酯,其可被亲水改性过,和
- D)泡沫稳定剂。

还提供制备柔软感的泡沫以及基于该泡沫的涂料的方法。

具体实施方式

除非有相反指示,这里所述的、实施例中所用的所有数字都认为前有“约”字,即使这一“约”字没有特别表示出来。同样,文中引述的任何数字范围旨在包括所有包含于其中的下属范围。

例如,适合作为组分 A)的水性聚氨酯-聚脲分散体描述在 D.Dieterich in Houben-Weyl-Methoden der Organischen Chemie 卷 E20:聚氨酯,第 1662-1666 页、第 1667-1670 页、1672-1680 页中,也描述在 DE-A2561506、DE-A4133572 或 WO-A02/090413 中。

组分 A)包括选自下列各小组的单元:

a1)分子量至少为 300, 较优的是 500 至 8000, 更优的是 800 至 5000 的聚酯、聚酰胺酯、聚碳酸酯、聚缩醛和聚醚多元醇, 其至少含有两个游离的羟基基团并且能与异氰酸酯基团发生反应,

a2)分子量在 62 至 299 范围内的二醇,

5 a3)基于环氧乙烷和环氧丙烷共聚物的非离子型亲水化剂,

a4)二异氰酸酯或多异氰酸酯,

a5)脂族和/或脂环族伯和/或仲多胺,

a6)异氰酸酯-活性的、离子型的或潜离子型的亲水化化合物。

合适的多元醇组分 a1)具体包括线性聚酯二醇或其它支化程度低的聚酯多元醇, 例如通常可由脂族、脂环族和芳香族二羧酸或多羧酸和/或它们的酐制得的。优选的单元是, 例如, 己二酸、癸二酸、对苯二甲酸、异酞酸、邻苯二甲酸、四氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸和如邻苯二甲酸酐之类的酸酐、或它们的混合物, 和多元醇, 诸如乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、1,2-丙二醇、双丙甘醇、三丙二醇、四丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-
10 己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-二羟甲基环己烷或它们的混合物, 使用或不使用高官能度的多元醇, 诸如三羟甲基丙烷或丙三醇。合适的用于制备聚酯多元醇 a1)的多元醇自然也包括脂环族和/或芳香族二元和多元醇化合物。取游离的多羧酸而代之, 也可以使用对应的多羧酸酐或对应的低级醇的多羧酸酯或它们的混合物来制备聚酯 a1)。

20 合适的多元醇组分也包括内酯的均聚物或共聚物, 其优选通过内酯或内酯混合物如丁内酯、 ϵ -己内酰胺和/或甲基- ϵ -己内酰胺等与合适的双官能团和/或更多官能团的原料分子—诸如低分子量的多元醇—进行加成反应而得到。优选的是 1,6-丁二醇、 ϵ -己内酰胺与碳酸二苯基酯和/或碳酸二烷基酯的共聚产物。

25 含有羟基的聚碳酸酯也适合作为多元醇组分 a1), 实例为那些可由如 1,4-丁二醇和/或 1,6-己二醇之类的二醇与碳酸二芳基酯—如碳酸二苯酯、碳酸二烷基酯—如碳酸二甲酯、或光气反应制备而得的聚碳酸酯, 其分子量在 800 至 5000。

合适的多元醇组分 a1)还有聚醚多元醇,诸如聚四亚甲基二醇,其与聚碳酸酯多元醇组合使用为佳。

可任选地,还可使用分子量在 62 至 299 范围内的二元醇作为单元,尽管这不是优选的方案。优选的合成组分 a2)是 1,2-乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-
5 己二醇和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇。特别优选 1,4-丁二醇和 1,6-己二醇。

组分 A)可任选地进行非离子型亲水化作用。为此目的,优选作为合成组分 a3)使用的是环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物,其中环氧乙烷的质量比例超过 50%,特别优选的是 55%至 89%。

单官能团亲水合成组分通过与 DE-A2314512 或 DE-A2314513 或
10 US-B3905929 或 US-B3920598 中所描述的相类似的方法制备,例如通过使用环氧乙烷对正丁醇或 N-甲基丁胺之类的单官能原料进行烷氧基化,可任选地进一步使用其它环氧烷,诸如如环氧丙烷。

在一个特别优选的实施例,作为合成组分 a3)使用的是分子量至少为 400 道尔顿的化合物,较优的是至少为 500 道尔顿,更优的是 1200 至 4500
15 道尔顿。

合适的用于优选作为组分 A)的水性聚氨酯-聚脲分散体的组分 a4)包括任何所需要的其每个分子中至少含有两个游离的异氰酸酯基团的有机化合物,例如二异氰酸酯 $X(NCO)_2$,其中 X 是具有 4 至 12 个碳原子的二价脂族烃基、具有 6 至 15 个碳原子的二价脂环烃基、具有 6 至 15 个碳原子的二
20 价芳香烃基或具有 7 至 15 个碳原子的二价芳脂族烃基。可以作为二异氰酸酯组分使用的其它化合物的例子描述在例如 W.Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie,562,第 75-136 页中。

优先使用的二异氰酸酯的例子为 1,6-己二异氰酸基己烷(HDI)、1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲酯基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI)、
25 4,4'-二异氰酸基二环己基甲烷、1-异氰酸基-1-甲基-4(3)异氰酸甲酯基环己烷、1,3-和 1,4-二(异氰酸基丙-2-基)苯(TMXDI)或这些二异氰酸酯的任何合适的混合物。

将会明白,也可以(另外地)均衡地使用那些本身在聚氨酯化学中已

知的具有高官能度的多异氰酸酯或本身已知的其它改性的多异氰酸酯，它们中含有如碳二亚胺基团、脲基甲酸酯基团、异氰酸酯基团、氨基甲酸乙酯基团和/或双缩脲基团。

优选的合成组分 a5)的例子包括 1,2-乙二胺、1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氨基甲基环己烷(异佛尔酮二胺)、哌嗪或二亚乙基三胺，还有胍或水合胍。

以固体为基准，水性聚氨酯-聚脲分散体 A)具有的阴离子基团含量为每 100 克聚氨酯-聚脲树脂中含 1 至 30 毫摩尔，1 至 20 毫摩尔为佳，2 至 13.5 毫摩尔更佳。此类的离子基团常通过另外使用合成组分 a6)来成功地引入，组分 a6)中除含有至少一种、优选两种如醇或胺官能之类的异氰酸酯-活性基团外，还含有阴离子或潜阴离子基团。合适的合成组分 a6)的例子是如二羟甲基丙酸或二羟甲基丁酸之类的二羟烷基羧酸，和每个分子中另含有 0.5 至 2 摩尔磺酸基团或磺酸酯基团的二醇，例如聚醚磺酸酯。

此外，优选的化合物 a6)是含有例如碱金属磺酸盐基团的二胺或聚胺，特别优选含有 N-(2-氨乙基)-2-氨乙基磺酸的碱金属盐。优选钠盐。

若合成组分 a6)以游离酸的形式使用，这些酸必须在聚合物熔融体转移到水中之前通过加入合适的中和剂转化为它们的离子形式。合适的中和剂的例子包括叔胺或无机碱；抗衡离子是钠离子。

通常使用 20 重量%至 94.5 重量%的、优选 30 重量%至 80 重量%的、更优选 50 重量%至 76.5 重量%的组分 a1)，0 至 30 重量%的、优选 0 至 15 重量%的组分 a2)，0 至 10 重量%的、优选 0.5 重量%至 6 重量%的组分 a3)，4.5 重量%至 50 重量%的、优选 5 重量%至 30 重量%的、更优选 7.5 重量%至 20 重量%的组分 a4)，0.5 重量%至 13 重量%的、优选 1 重量%至 5 重量%的组分 a5)和 0.5 重量%至 8 重量%的、优选 1.5 重量%至 5.5 重量%的组分 a6)，前提是组分的总和是 100 重量%。

适合作为组分 A)的水性聚氨酯-聚脲分散体优选通过丙酮工艺制备 (D.Dieterich, Houben-Weyl:Methoden der Organischen Chemie,第 E20 卷,第 1670—81 页(1987))。

在丙酮工艺中，形成水性分散体 A)中基本成分的聚氨酯-聚脲树脂的合

成是以多阶段操作实现的。

在第一阶段，由合成组分 a1)至 a4)和任选的 a6)合成得到含有异氰酸酯基团的预聚物。各个组分所用的量应使异氰酸酯指数在 1.1 至 3.5，较优的是 1.3 至 2。预聚物中异氰酸酯的含量在 1.5%至 7.5%之间，2%至 4.5%之间为佳，2.5%至 3.5%之间更佳。而且，在决定合成组分 a1)至 a4)和任选的 a6)的量时，应确保算数平均官能度在 1.80 至 3.50 之间，较优的是在 1.95 至 2.25 之间。

在第二阶段，将阶段 1 所制备的预聚物溶解在有机的、至少部分水混溶的不带有异氰酸酯-活性基团的溶剂中。优选的溶剂是丙酮。溶剂所使用的量应使固体含量为 20 重量%至 80 重量%，较优的是 30 重量%至 50 重量%，更优的是 35 重量%至 45 重量%。

在第三阶段，含有异氰酸酯的预聚物溶液与氨基官能的合成组分 a5)和 a6)的混合物反应，在合成组分 a6)是氨基官能化合物的范围内，通过扩链反应形成高分子量的聚氨酯-聚脲树脂。所使用的合成组分的量应使溶解的预聚物中每摩尔的异氰酸酯基团对应于 0.3 至 0.93 摩尔，优选 0.5 至 0.85 摩尔的合成组分 a5)至 a6)中的伯和/或仲氨基团。所得的聚氨酯-聚脲树脂中异氰酸酯的算术平均官能度在 1.55 至 3.10 之间，优选在 1.90 至 2.35 之间。算术数均分子量(Mn)在 4500 至 250000 道尔顿之间，优选在 10000 至 80000 道尔顿之间。

在第四阶段，通过向溶液中加入水，高分子量聚氨酯-聚脲树脂以细小的分散体形式沉淀下来。

任选地在第三步和第四步之间中和所引入的游离酸基团。

在第五阶段，部分或所有的有机溶剂被蒸馏除去，任选是否减压蒸馏。阶段 4 中的水的量要使得水性聚氨酯-聚脲分散体中的固体含量在 30 重量%至 70 重量%，优选 40 重量%至 65 重量%。

合适的组分 B)包括任何所需的羟基官能、水性的或可水稀释性的离子型粘合剂，该粘合剂选自聚酯、聚氨酯、聚脲-聚氨酯和聚丙烯酸树脂和/或任何合适的上述类型的混合物，诸如聚氨酯-聚丙烯酸酯或聚酯-聚丙烯酸

酯接枝聚合物。优选的组分 B)是水性的或水稀释性的羟基官能聚酯-聚氨酯树脂产物(例如, DE-A4406159 或 DE-A4137429)。为了本发明的目的, 用在下文组分 B)中的术语“聚酯-聚氨酯”包括所有含有一种或多种多元醇化合物的聚氨酯, 其中的多元醇化合物作为软链段并且指定作为合成组分 5 b1), 特别是聚酯多元醇、聚己内酯多元醇和聚碳酸酯多元醇, 还有所述多元醇化合物的混合物。

非常合适的组分 B)是水性的或可水稀释性的通过下列合成组分制备的羟基官能离子型粘合剂产物:

b1)至少一种数均分子量 M_n 为 400 至 6000 的羟基官能聚酯多元醇、聚 10 碳酸酯多元醇或聚己内酯多元醇或它们的混合物;

b2)任选的、分子量 M_n 为 62 至 400 的含有两个或多个羟基和/或氨基基团的低分子量化合物;

b3)至少一种化合物, 其含有至少两个对异氰酸酯基团具有活性的基团和至少一个可形成阴离子的基团, 和

15 b4)多异氰酸酯。

优选作为组分 B)的水性或可水稀释性的羟基官能聚酯-聚氨酯制品可通过现有技术中已知的常规工艺过程制备。它们含有羧酸和/或磺酸基团, 优选羧酸基团, 其中至少一部分已被中和作为亲水基团。

可用作合成组分 b1)的聚酯多元醇优选具有的分子量 M_n 为 600 至 20 3000。它们的羟基数为 22 至 400 毫克 KOH/克, 较优地为 50 至 200 毫克 KOH/克, 更优地为 80 至 160 毫克 KOH/克。它们具有的羟基官能度为 1.5 至 6, 较优地为 1.8 至 3, 更优地为 2。

十分合适的例子是已知的二元醇以及任选的多元(三、四)醇和二元羧酸以及任选的多元(三、四)羧酸或羟羧酸或内酯的缩聚物。也可以使用对应的 25 多羧酸酐或对应的低级醇的多羧酸酯取代游离的多羧酸来制备聚酯。合适的二醇的例子是, 例如乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、1,2-丙二醇、双丙甘醇、三丙二醇、四丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-二羟甲基环己烷或它们的混合物, 任选地另外使用高官能度的

多元醇，诸如三羟甲基丙烷、丙三醇或季戊四醇。

合适的二羧酸的例子包括以下：苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸、环己烷二羧酸、己二酸、戊二酸、马来酸或富马酸。存在的这些酸的酐也有同样是合适的。因此，为了本发
5 明的需要，酐也被归入用“酸”表示。也可以使用单羧酸，例如苯甲酸和己酸，前提是多元醇的平均官能度超过 2。饱和的脂肪酸或芳香酸为佳，诸如己二酸或间苯二甲酸。这里提及苯三酸作为任选的以相对少量另加的多羧酸。

在制备带有羟基链端的聚酯多元醇中，可用作反应物的羟基羧酸是，
10 例如，羟己酸、羟丁酸、羟癸酸、羟十八酸等。合适的内酯为 ϵ -己内酯或 γ -丁内酯。

合成组分 b1)的化合物可至少适当地含有作为异氰酸酯-活性基团的伯或仲氨基基团。

合适的合成组分 b1)还包括具有优选分子量 M_n 600 至 3000 的含羟基的
15 聚碳酸酯，其可通过如碳酸二苯酯、碳酸二甲酯和光气之类的碳酸衍生物与多元醇—优选二元醇—反应制得。合适的此类二元醇包括优选的 1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-二羟甲基环己烷、双酚 A 或其它内酯改性过的二元醇。优选的二元醇组分含有 40 重量%至 100 重量%的 1,6-己二醇或 1,4-丁二醇，更优选的是 1,6-己二醇和/或 1,6-
20 己二醇的衍生物，其中优选的是那些除链端羟基外还含有醚基团或酯基团的 1,6-己二醇的衍生物，例子为由 1 摩尔的 1,6-己二醇与至少 1 摩尔的、优选 1 至 2 摩尔的己内酯反应或通过己二醇自身醚化以形成二己二醇或三己二醇所得的产物。羟基聚碳酸酯应该基本上为直链型的。但是，引入多官能组分，尤其是低分子量的多元醇后，它们可任选地少许支化。符合此需
25 要的化合物的实例包括丙三醇、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、1,2,4-丁三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、对环己二醇、甘露糖醇、山梨糖醇、甲基苄或 1,3,4,6-双无水己糖。

合成组分 b2)优选具有的分子量为 62 至 200。它可包括脂族、脂环族

或芳族基团。这里通过举例的方式提及的低分子量多元醇每个分子中最多有约 20 个碳原子，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、环己二醇、1,4-二羟甲基环己烷、1,6-己二醇、氢醌二羟基乙醚、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，还有三羟甲基丙烷、丙三醇或季戊四醇。同样可使用酯二醇，例如 δ -羟丁基- ϵ -羟基己酯、 ω -羟己基- γ -羟基丁酯、己二酸 β -羟基乙酯或对苯二甲酸二(β -羟基乙基)酯。二胺或多胺以及酰肼也可用作 b2)，例如乙二胺、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同分异构体混合物、2-甲基五亚甲基二胺、二亚乙基三胺、1,3-和 1,4-二亚甲基苯二胺、 $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -四甲基-1,3-和-1,4-二亚甲基苯二胺和 4,4'-二氨基二环己基甲烷、二甲基乙二胺、肼或己二酸二酰肼。

除 a6)中已经提及的化合物外，适合作为组分 b3)的化合物还包括，单羟基羧酸，诸如羟基戊酸。优选的离子型或潜离子型化合物 b4)是那些具有羧基和/或羧酸根基团的化合物。特别优选的离子型或潜离子型化合物 b4)为二羟基羧酸，特别是 2,2-二羟甲基乙酸、2,2-羟甲基丙酸、2,2-羟甲基丁酸、2,2-羟甲基戊酸或二羟基丁二酸。

合成组分 b1)至 b3)中的化合物也可含有 C=C 双键，它们可来自如长链脂族羧酸或脂肪醇等。烯键官能化也可以通过，例如，引入丙烯酸或甲基丙烯酸的丙烯酸基团和它们相应的酯来实现。

适合作为合成组分 b4)的多异氰酸酯是 a4)中已经提及的化合物。涉及的化合物优选为所述类型的多异氰酸酯或多异氰酸酯的混合物，其只含有连接在脂族和/或脂环族上异氰酸酯基团。特别优选的原料 b4)是基于 HDI、IPDI 和/或二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯的多异氰酸酯和/或多异氰酸酯混合物。

可水稀释性的聚酯-聚氨酯 B)通过原理上已知的方法制备。例如，在 EP-A0355682, p.4, II.39—45 中所描述的，它们可通过以下的步骤来制备：首先由 b4)和化合物 b1)至 b3)中的一种或多种制备异氰酸酯官能预聚物，然

后第二步通过与化合物 b1)至 b3)中的一种、常用的是 b2)在无水介质中反应得到羟基官能聚酯-聚氨酯树脂。但是,优选的反应是,含有 OH 和/或 NH 基团的羟基官能聚酯-聚氨酯树脂直接由组分 b1)至 b4)在无水介质中反应制得,例如在 EP-A0427028, p.4, 1.54-p.5,1.1 中所描述的。

- 5 氨基甲酸乙酯化反应可在对异氰酸酯不具有活性的溶剂存在下进行。在每种情况下以羟基官能聚氨酯树脂和溶剂的总重量为基准计,此类溶剂的量最好不要超过 30 重量%,优选在 0 至 20 重量%范围内。

通过合成组分 b3)引入羟基官能聚酯-聚氨酯树脂 B)的酸基团可至少部分被中和。特别适合用于中和反应的是叔胺,例如每个烷基中含有 1 至 12
10 个,优选 1 至 6 个碳原子的三烷基胺。其中的例子为三甲胺、三乙胺、甲基二乙胺、三丙胺和二异丙基乙胺。烷基也可带有羟基,例如在二烷基单链烷醇胺、烷基二链烷醇胺和三链烷醇胺。其中的例子二甲基乙醇胺优选作为中和剂。作为中和剂也可以任选使用无机碱,例如氨或氢氧化钠和/或氢氧化钾。中和剂大部分情况下以对预聚物中的酸基团的摩尔比例约为
15 0.3:1 至 0.13:1,优选约 0.4:1 至 1:1 的量使用。

羧酸基团可在氨基甲酸乙酯化反应前、反应时和反应后中和。中和步骤优选在氨基甲酸乙酯化反应之后进行。羟基官能聚氨酯树脂 B)也可以以未中和的形式提供,并且直到制备水性涂料组合物时才实施中和,例如当将树脂加入到不含羟基的水性聚氨酯-聚脲的分散体 A 中时才中和。

- 20 羟基官能聚酯-聚氨酯树脂 B)的平均分子量为 1000 至 30000、优选 1500 至 10000,酸值为 10 至 80、优选 15 至 40,以及羟基含量为 0.5 重量%至 5 重量%、优选 1.0 重量%至 3.5 重量%。

羟基官能聚酯-聚氨酯树脂 B)可用作固体含量为 20 重量%至 70 重量%,优选 40 重量%至 65 重量%的水性制品,或用作固体含量至少为 50 重量%,优选至少为 70 重量%和更优选为 75 重量%至 90 重量%的有机溶剂
25 中的可水稀释的制品。100 重量%中的其它部分由有机溶剂以及任选的常规涂料助剂和添加剂组成。

作为组分 C)优选使用含有游离异氰酸酯基团的多异氰酸酯。例如,合

5 适的多异氰酸酯是基于异氟尔酮二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、1,4-二异氰酸基环己烷、双(4-异氰酸基环己烷)甲烷或 1,3-二异氰酸基苯的多异氰酸酯，或者是基于涂料多异氰酸酯，例如含有脲基甲酸、脲二酮、双缩脲或异氰酸基团和衍生自 1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯或双(4-异氰酸基环己烷)甲烷的多异氰酸酯、或含有氨基甲酸乙酯基团的涂料多异氰酸酯，和一方面基于 2,4-和/或 2,6-二异氰酸基甲苯或异氟尔酮二异氰酸酯，另一方面基于低分子量多元醇化合物，诸如三羟甲基丙烷、丙二醇的同分异构体或丁二醇或这些多元醇化合物合适的混合物的多异氰酸酯。

10 优选的组分 C)是疏水或亲水改性过的低粘度的多异氰酸酯，其含有基于脂族、脂环族、芳脂族和/或芳族异氰酸酯的游离的异氰酸基团；特别优选的是脂族或脂环族异氰酸酯。这些多异氰酸酯通常在 23℃时粘度为 10 至 3500 毫帕秒。如果必要的话，为了使粘度低到前述的范围内，多异氰酸酯可掺混少量惰性溶剂后使用。三异氰酸基壬烷也可单独或以混合物形式作为交联剂组分使用。水溶性和/或水分散性多异氰酸酯通过用例如羧酸酯、15 磺酸酯和/或聚环氧乙烷基团和/或聚环氧乙烷/聚环氧丙烷基团改性而得到。

为了使多异氰酸酯 C)具有亲水性，特别优选将它们与化学计量比量的单羟基、亲水性聚醚醇反应。例如，此类亲水化的多异氰酸酯的制备描述在 EP-A 0540985 中。同样特别优选的还有描述在 EP-A0540985 中的含有20 脲基甲酸酯基团的多异氰酸酯，这些多异氰酸酯通过低单体含量的多异氰酸酯与聚环氧乙烷聚醚醇在脲基甲酸酯化条件下反应制备。同样合适的是 DE-A10007821 中描述的基于三异氰酸基壬烷的水分散性多异氰酸酯混合物，以及例如在 DE-A10024624 中描述的用离子基团(磺酸根基团、磷酸根基团)亲水改性过的多异氰酸酯。亲水化也可以通过加入商业上常规的乳化25 剂来实现。

应该明白，组分 C)还能以所谓的封端多异氰酸酯的形式使用。上述含有游离异氰酸酯基团的多异氰酸酯的封端依据现有已知的技术，通过将含有游离异氰酸酯基团的多异氰酸酯与合适的封端剂反应来实现。用于这些

多异氰酸酯的封端剂为,例如,如甲醇、乙醇、丁醇、己醇、环己醇、苯甲醇之类的单羟基醇、如丙酮肟、甲基乙基甲酮肟、环己酮肟之类的肟、如 ϵ -己内酰胺之类的内酰胺、苯酚、如二异丙胺或二丁胺之类的胺、二甲基吡唑或三唑,和二甲基丙二酸、二乙基丙二酸或二丁基丙二酸。

- 5 为了达到特定的效果,也可优选使用适应性的多异氰酸酯组分 C),其可通过将上述多异氰酸酯组分与优选的二或三官能多元醇组分,更优选合成组分 a1)中已经详述的二官能多元醇进行预聚反应而较容易地制得。

尽管通常本发明的组分 A)与组分 B)的亲水性好到足以保证组分 C)的分散度,但是在很多情况下,使用亲水改性过的多异氰酸酯作为组分 C)可以
10 得到更好的液态稳定性,并且可提高柔软感涂料的光学和触觉性质。因此可以使用亲水改性过的多异氰酸酯作为组分 C),在这个意义上,优选经过磺酸基改性过的多异氰酸酯,如在 DE-A10024624 中所描述者。当然,理论上也可以使用不同交联剂树脂的混合物。

例如,适合作为泡沫稳定剂 D)的表面活性剂由 K.Kosswig 描述在
15 K.Kosswig&H.Stache-Die Tenside-Carl Hanser Verlag 1993,第 115-117 页中。例如,这些表面活性剂包括非离子表面活性剂。合适的非离子表面活性剂是脂族、芳脂族、脂环族或芳族羧酸、醇、苯酚衍生物和/或胺与如环氧乙烷之类的环氧化物反应的产物。其中的例子是环氧乙烷与如蓖麻油酸、松香酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、十七酸、十八酸、二十酸、山嵛酸、
20 二十四酸之类的羧酸、或诸如油酸、亚油酸、亚麻酸或蓖麻油酸的不饱和单羧酸、或诸如苯甲酸之类的芳香单羧酸等的反应产物、环氧乙烷与脂肪酸链烷醇酰胺的反应产物、环氧乙烷与如油醇、月桂醇和十八醇之类的长链醇的反应产物、环氧乙烷与如取代的苯甲基、苯基苯酚、壬基酚、脂肪酸之类的酚的反应产物、环氧乙烷与如十二烷胺和十八烷胺之类的长链胺
25 的反应产物、环氧乙烷与脂肪酸甘油酯或与脱水山梨醇酯的反应产物。环氧乙烷的反应产物是聚合度在 2 至 100、优选 5 至 50 的低聚醚或聚醚。月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、十七酸、十八酸、二十酸、山嵛酸、二十四酸、或诸如油酸、亚油酸、亚麻酸或蓖麻油酸的不饱和单羧酸、或芳香单羧酸

如苯甲酸等的脱水山梨醇酯的乙氧基化产物是特别优选的。

可以提及的合适的泡沫稳定化表面活性剂还包括脂肪酸酰胺、氧化胺和阳离子表面活性剂，诸如三烷基铵盐和咪唑啉鎓盐。任选地，带有广义上非烃基疏水基的表面活性剂可以使用，诸如氟代表面活性剂或硅表面活性剂。

优选的表面活性剂是阴离子表面活性剂，例如那些带有羧基的表面活性剂、通过天然脂肪和油的皂化得到的表面活性剂(皂)，它们的例子为那些其中的亲油基含有 7 至 23 个碳原子、磺化脂肪和磺化油、带有 8 至 24 个碳原子的芳基磺酸盐或烷基磺酸盐，诸如十二烷基磺酸盐、十四烷基磺酸盐、10 烷基醚磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基磷酸盐和烷基醚磷酸盐的表面活性剂。

特被优选的阴离子表面活性剂基于硬脂酸铵或琥珀酰胺盐(Stokal®STA 或 SR,BGB Stockhausen, Krefeld/D)。

依据所使用的领域，本发明的制品可包括其它添加剂，诸如增稠剂、流动控制助剂、消光剂、填充物、有机和无机颜料、手工助剂(hand agents)、15 水解稳定剂类的稳定剂、紫外稳定剂和吸收剂、抗氧化剂和微生物降解稳定剂。

本发明提供一种柔软感泡沫，其包括本发明的水性制品。

本发明的泡沫通过对组分(A)至(D)的机械发泡来有利地制备。

用于发泡的组合物通过各组分的简单混合来有利地制备，各组分最好20 直接以水溶液形式使用，如同它们从制备和/或配制中得到的一样，如果有必要的话，可在各物质被混合后调整含水量。最好使用有效量的泡沫稳定剂(D)，对于量的选择应能够得到在一定时间内所需的稳定性，同时得到泡沫所需的细度和强度。

组分可在市场上常规的合适的发泡剂中发泡，所用的设备是那些其构造25 和操作都可以使得在混合时产生最大密度的、均一的和精细的流化作用，因此产生相应的精细的空气分布，从而得到理想的泡沫细度。这甚至可通过非常简单的技术手段来完成，例如与做生奶油的小家电类似的高速搅拌机机构。刚出现时，泡沫搅拌器尽可能小的一个压力降会提高泡沫的细

度。

本发明的泡沫在 20℃、一个大气压下所具有的密度在 400-700 克/升的范围内，优选在 500 至 600 克/升的范围内。

本发明的泡沫具有一定的泡沫单元尺寸，其基本上小于 500 μm ，例如
5 在 0.1 至 200 μm 的范围内，特别在 0.2 μm 至 100 μm 的范围内，有时候这些个别的沫泡也会结合在一起，从而变大，如在 200 μm 至 1000 μm 或仅仅 100 μm 至 500 μm 范围内。

本发明的泡沫具有一定的稳定性，甚至在储存若干小时之后依然可以基本上保持泡沫结构，并可以进行无瑕疵浇注一任选地在超计大气压下（例
10 如 ≤ 0.1 巴，例如 0.1 至 1 巴）进行。例如，合适的泡沫表现出动态粘度。

特别适用于水性产品发泡以形成本发明的泡沫的是那些可以产生适当细小的泡沫的混合器，特别是同轴转子/定子混合器，其中连接在转子上的混合器设备的圆柱性内部（“搅拌器”）在柱壁上散布着径向固定设置（优选角形的）的多个翅片销，且连结在转子上的混合器设备的圆柱部分（容器）在其
15 内壁上同样散布着径向固定（优选角形的）设置的翅片，以使混合器在运行过程中，转子翅片啮合定子翅片，若在混合器设备一端进行组分进料和进气，则混合器设备可进行有效的发泡，从而在混合器设备的另一端产生大量的非膨胀性的泡沫。通过选择翅片的长度、紧密度和形状，结合所设想的旋转速度、混合器的体积、水性产品的进料速率和进气流的压力，可以对产
20 品进行最佳的发泡，以形成可进行稳定喷涂的稳定泡沫。通过对与组分选择相关的参数的合适的选择可以在最小的超计大气压空气压力下产生最佳的发泡效果，例如，在压力高达 5 巴时，优选在 0.1 至 1.5 巴的范围内，更优选在 0.2 至 0.9 巴的范围内。

本发明的水性泡沫适合产生具有柔软感效果的涂层。涂层适用的基材
25 通常是任何所需的常用、坚硬或可延展性和/或柔韧性基材。可提及的硬基材的例子包括石头和类石材料、金属和木头。可使用的柔韧性和/或坚韧的、可延展的基材是例如热塑性和/或热固性聚合物，诸如在汽车内部或工业用品中所使用的。因为本发明的泡沫能够产生具有特别显著的延展性和柔韧

度以及特别显著的弹性的涂层，所以它们特别适合涂布在柔韧的和/或延展的基材上，因此也特别优选用作这样的涂层。它们特别优选用于在柔韧度、延展度和弹性方面有苛刻要求的基材，合成皮革和上述的聚合物属于此列。

施涂可通过本身为常用的泡沫的施涂方法较容易地进行，诸如通过刀刮式涂敷或辊轮涂敷，或主要通过用本身常用的合适的喷涂枪进行喷涂，例子为那些带有或不带有气源的，例如用所谓的无气或气混喷涂枪或，优选地，用低压枪(HVLP-高体积低压力-枪)等喷涂枪。在这一点上，要注意的是带有气源的喷涂枪中空气仅是起传输泡沫的作用，令人惊喜的是当泡沫无论在带有还是不带有气源的喷涂枪(特别是那些属于上述类型的)中传输的时候,泡沫结构在喷涂的过程中在一定程度上保持不变，所保持的程度可以以均一泡沫的形式施涂于基材上，并且以泡沫的形式固定在上面。通过喷涂或使用辊涂机是特别合适的。泡沫也可通过浇涂和浸渍施涂在基材上。在其它的实施例中，发泡涂料也可施涂在结构性纸或粘性处理纸(structured papers or release papers)上后再施涂在基材上。而且，这里描述的具有柔软感效果的泡沫也可以应用“在模具中涂敷”的技术来施涂。在那种情况下，通过模具的内部表面可产生细小的颗粒。

发泡涂料也可施涂在箔上，并且可在无损热成形操作中进行三维变形，而不丧失粘合性、无应力发白(Stress whitening)或光学或触感变化。

本发明的细孔发泡涂层以其高能量吸收效应带来的弹性回复能力而出众。因此它具有阻音和缓冲的作用。

本发明的柔软感泡沫可作为单层颜料或透明涂料施涂。而且，为了得到更好的光学和触感效果，它也可以制备多层结构。

本发明的泡沫的使用量最好使基于涂料体系的施涂率对应于 20 克/平方米至 120 克/平方米，优选 30 克/平方米至 50 克/平方米。基于泡沫的施涂率最好在 50 克/平方米至 300 克/平方米的范围内，优选 80 克/平方米至 250 克/平方米。

涂敷了本发明泡沫的基材可在常规装置中干燥—最好在干燥箱或干燥管中干燥。

实施例

若无相反指示,所有的百分数均为重量百分数。

粘度的测量通过使用德国斯图加特的 Physica 公司生产的 Physica

- 5 Viscolab LC3 ISO 锥-盘粘度仪,依据 DIN 53019 在剪切速率为 40s^{-1} 下进行。

平均粒度通过激光相关光谱法确定(Zetasizer[®]1000,Malvern Instruments, 德国 Herrenberg)。

所报导的 OH 数以使用的单体为基准计算。

酸值: 确定方法, DIN ISO 3682。

- 10 使用的物质和缩写:

BYK 348: 湿润剂(BYK-Chemie,Wesel,德国)

Tego-Wet[®]KL245: 流动控制添加剂, 溶剂为水, 50% 浓度
(Tegochemie, Essen, 德国)

Aquacer[®]535: 蜡乳状液(BYK-Chemie, Wesel, 德国)

- 15 Silitin[®]Z 86: 填充物(Hoffmann&Söhne,Neuburg,德国)

Pergopak[®]M 3: 填充物, 消光剂(Martinswerk, Bergheim, 德国)

Talkum[®]IT extra: 消光剂(Norwegian Talc, Frankfurt, 德国)

Bayferrox[®]318M: 颜料(黑色)(Bayer AG, Leverkusen, 德国)

OK412: 消光剂(Degussa, Frankfurt, 德国)

- 20 Bayderm[®]Additive VL: 增稠剂和流动控制剂, 基于改性的氨基甲酸乙酯和蜡的制品(Lanxess AG, Leverkusen, 德国)

Stokal[®]STA: 发泡助剂, 硬脂酸铵, 阴离子型(BGB Stockhausen, Krefeld, 德国)

Stokal[®]SR: 发泡助剂, 琥珀酰胺盐, 阴离子型(BGB

- 25 Stockhausen, Krefeld, 德国)

组分 A)

实施例 1: Bayhydrol[®]PR 240(Bayer AG, Leverkusen/D):

聚氨酯-聚脲分散体, 固体含量为 40 重量%。

实施例 2: Bayhydrol®LP RSC 1187(Bayer AG, Leverkusen/D):

聚氨酯-聚脲分散体, 固体含量为 50 重量%。

组分 B)

实施例 3: Bayhydrol®XP 2429(Bayer AG, Leverkusen/D):

- 5 羟基官能聚酯-聚氨酯分散体, 在水/NMP 中, 固体含量为 55 重量%,
羟基含量为 0.8 重量%。

组分 C)(PIC)

实施例 4: BayhydUR®3100(Bayer AG, Leverkusen/D):

基于 1,6-己二异氰酸酯的亲水性脂族多异氰酸酯。

- 10 实施例 5: 具有柔软感效果的发泡涂料的生产

粘合剂(组分 A 和 B)用水、添加剂、颜料、填充物和消光剂进行预分散,
并使用珠磨进行分散。在 20-40 分钟后, 过滤所得的原料漆, 并且在随后的
分散过程中, 用消光剂调节原料漆的光泽度。依据施涂模式(DIN 4 cup,
AFAM 2008/10503), 通过加入水来调节粘度, 使达到 25 秒至 90 秒的流平
15 时间。

然后将原料漆在搅拌下与发泡添加剂和流变添加剂以及组分 C 混合。

此涂料体系使用搅拌器/分散器(例如, 带有搅拌器的 Krups Dreimix)搅拌/
发泡、或使用起泡设备(Micromix)直至得到所需的泡沫密度。

在处理时间不超过 2 小时, 通过下列方式施涂:

- 20 - 喷涂, 使用杯式枪, 在 1.5 至 4 巴的喷涂压力下、管径 1 至 3 毫米,
薄膜厚度 50 μm 至 300 μm , 优选 80 μm 至 250 μm , 或
- 刮刀式涂敷 (knifecoating), 在 50 μm 至 1000 μm , 优选 100 μm
至 500 μm , 或
- 浇涂, 在 500 μm 至 5000 μm , 优选 750 μm 至 3000 μm 。
25 在室温下蒸发 10 分钟后, 涂层在 80°C 下干燥 30 分钟。

实施例 5		A	B	C	D	E	F
组分 I		重量份数	重量份数	重量份数	重量份数	重量份数	重量份数
实施例 3: Bayhydrol®XP 2429		22.9	24.8	24.3	23.7	22.7	21.7
实施例 2: Bayhydrol®LP RSC 1187		50.4	54.5	53.4	52.1	49.8	47.6
BYK 348, 以供货形式		(1) 0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Tego-Wet®KL245, 50%浓度, 溶剂为水		(2) 0.5	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5
Aquacer®535, 以供货形式		(3) 0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Silitin®Z 86		(4) 1.5	1.4	1.4	1.5	1.4	1.5
Pergopak®M 3		(5) 2.2	2.2	2.1	2.1	2.2	2.2
Talkum®IT extra		(6) 0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7
Bayferrox®318M		5.8	5.7	5.7	5.8	5.9	6.0
Mattierungsmittel®OK 412		(7) 0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Stokal®SR		(8) 2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.1
Stokal®STA		(8) 0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Bayderm®Additive VL		1.9	1.8	1.9	1.9	1.9	1.9

组分II*									
实施例 4: BayhydUR®3100, 75%浓度, 溶									
剂为乙酸 1-甲氧基-2-丙酯(MPA)									
技术涂层数据									
NCO/OH	2.7	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0			
承受时间	60 分钟	60 分钟	60 分钟	60 分钟	60 分钟	60 分钟	60 分钟	60 分钟	60 分钟
柔软感的发泡涂料的性质									
泡沫密度 克/毫升	1.3-2.1	1.3-2.1	1.3-2.1	1.3-2.1	1.3-2.1	1.3-2.1	1.3-2.1	1.3-2.1	1.3-2.1
薄膜厚度 微米	60-130	60-130	60-130	60-130	60-130	60-130	60-130	60-130	60-130
微硬度/回弹%	74	78	76	75	70	66			
测微计/最大穿透深度 微米	13	15	14	14	12	12			
König 钟摆硬度测试 秒	35	30	32	34	39	40			
耐溶剂性(1 分钟静接触)									
SB/MPA/二甲苯/EtAc/EtOH/H ₂ O(平均)	8	9	8	8	8	7			
74°C 下 1 小时后对晒黑洗剂的耐受性	3	3-4	3-4	3-4	3	3	3	3	3

*Baydydur®3100 用 MPA 预稀释, 然后与组分 I 一起搅拌。

虽然在前文中为了举例说明的目的对本发明进行了详细的描述，但应理解，这些详细描写仅仅是为了该目的，本领域一般技术人员可对其进行修改，而不背离本发明的精神和范围，除由权利要求书所限制者。