



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105324423 B

(45)授权公告日 2019.05.21

(21)申请号 201480033897.6

(22)申请日 2014.04.14

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105324423 A

(43)申请公布日 2016.02.10

(30)优先权数据  
13163710.0 2013.04.15 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.12.14

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2014/057472 2014.04.14

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/170243 EN 2014.10.23

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司  
地址 德国路德维希港

(72)发明人 T·H·斯坦克 P·内塞尔  
D·J·庞

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285  
代理人 苏萌 钟守期

(51)Int.Cl.  
C08J 9/00(2006.01)  
C08J 9/32(2006.01)

(56)对比文件  
US 2012291801 A1,2012.11.22,  
CN 101631823 A,2010.01.20,  
CN 102741331 A,2012.10.17,  
US 2012291801 A1,2012.11.22,  
审查员 乌兰

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

包含具有芯中的至少一种活性和/或有效物质以及三聚氰胺-甲醛树脂的壳的微球的三聚氰胺-甲醛泡沫

(57)摘要

本发明涉及一种包含微球的三聚氰胺-甲醛泡沫、其制备方法及其用途,所述微球具有包含至少一种活性和/或有效物质的芯并且具有包含至少一种三聚氰胺-甲醛树脂的壳,所述活性和/或有效物质选自无机化合物、潜热储能体、阻燃剂、表面活性剂、洗涤剂、染料、香料、抑菌作用的物质、发泡剂、疏水化剂、粘合剂、影响触觉或土壤释放行为的物质、甲醛清除剂、改善室内空气质量物质、皮肤护理产品和制剂、研磨剂及其混合物。

1. 包含微球的由不含任何其他热固性形成物或其他醛的未改性三聚氰胺-甲醛预缩合物制备的三聚氰胺-甲醛泡沫,所述微球具有包含至少一种活性和/或有效物质的芯并且具有由经不含任何其他热固性形成物或其他醛的未改性三聚氰胺-甲醛预缩合物制备的三聚氰胺-甲醛树脂组成的壳,

所述活性和/或有效物质选自泡沫玻璃;硫酸钠;十二烷基硫酸钠;聚乙二醇;椰油酰胺;脂肪醇;季铵盐;选自石蜡、脂肪酸、盐的水合物及其混合物的潜热储能体;选自氢氧化铝、氢氧化镁、水合物、硼酸盐、红色磷光体、有机卤素化合物、有机磷化合物及其混合物的阻燃剂;含有酸源、成碳化合物或多羟基化合物、和发泡剂这三种活性添加剂的泡沸剂;选自硅油、氟碳树脂及其混合物的疏水化剂;选自乙烯-乙酸乙烯酯和增粘剂、天然橡胶及其混合物的粘合剂;选自脲、亚乙基脲、乙二醇、多元醇、酰胺、酰肼、山梨醇、碳酰肼及其混合物的甲醛清除剂;光催化活性二氧化钛、选自椰子油、维生素及其混合物的皮肤护理产品和制剂、选自硅酸盐、白垩、大理石粉、无机纳米颗粒及其混合物的研磨剂;及其混合物。

2. 根据权利要求1的三聚氰胺-甲醛泡沫,其中微球的平均直径范围为 $100\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$ ,所述平均直径是使用Malvern仪器根据夫琅禾费衍射测定的基于体积平均的 $D_{50}$ 。

3. 根据权利要求1或2的三聚氰胺-甲醛泡沫,其中相对于用于制备泡沫的三聚氰胺-甲醛预缩合物,微球的量为0.1至60重量%。

4. 根据权利要求1或2的三聚氰胺-甲醛泡沫,其中将微球嵌入至泡沫结构的开孔。

5. 根据权利要求1的三聚氰胺-甲醛泡沫,其中维生素为维生素E、维生素C或维生素B3。

6. 用于制备权利要求1至5中任一项的三聚氰胺-甲醛泡沫的方法,其至少包括方法步骤a)和b):

a) 使包含如下物质的混合物加热以获得泡沫:至少一种三聚氰胺-甲醛预缩合物,包含在芯中的至少一种活性和/或有效物质且具有包含至少一种三聚氰胺-甲醛树脂的壳的微球,至少一种发泡剂,和任选地其他添加剂,以及

b) 使步骤a)中获得的泡沫干燥。

7. 根据权利要求6的方法,其中在预缩合物中的甲醛:三聚氰胺的摩尔比率范围为1.3至5。

8. 根据权利要求6或7的方法,其中微球的平均直径范围为 $100\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$ ,所述平均直径是使用Malvern仪器根据夫琅禾费衍射测定的基于体积平均的 $D_{50}$ 。

9. 权利要求1至5中任一项的三聚氰胺-甲醛泡沫用于建筑物、车辆、铁路、船舶和飞机构造及太空旅行中的隔音和/或隔热,以及用作座椅区域衬垫的缓冲材料的用途。

## 包含具有芯中的至少一种活性和/或有效物质以及三聚氰胺- 甲醛树脂的壳的微球的三聚氰胺-甲醛泡沫

[0001] 本发明涉及一种包含微球的三聚氰胺-甲醛泡沫,所述微球具有包含至少一种活性和/或有效物质的芯,所述活性和/或有效物质选自无机化合物、潜热储能体(latent heat accumulator)、阻燃剂、表面活性剂、洗涤剂、染料、香料、抑菌作用的物质、泡沸剂(intumescent)、疏水化剂、粘合剂、影响触觉或土壤释放行为的物质、甲醛清除剂、改善室内空气质量的物质、皮肤护理产品和制剂、研磨剂及其混合物,涉及制备这种三聚氰胺-甲醛泡沫的方法,以及涉及其在建筑物、车辆、铁路、船舶和飞机结构及太空旅行中用于隔音和/或隔热,以及用作座椅区域衬垫的缓冲材料的用途。

[0002] EP-A-17 672和EP-37 470已经公开了基于三聚氰胺-甲醛缩合产物的泡沫及其制备方法。

[0003] 使此类泡沫具有微球也是已知的。所述微球可以包含活性或有效物质,例如起到潜热储能介质的作用并因此改善三聚氰胺-甲醛泡沫的绝热特性的物质,或者其他的香料或抑菌活性物质,该活性或有效物质在中空微球壁受到破坏时释放出来,以发挥其用于特定所需目的的特定作用。还可类似地通过封装并随后释放疏水性物质例如硅油而使泡沫结构疏水化。

[0004] EP 2 531 551 A1记载了例如包含中值粒径为0.5至100 $\mu\text{m}$ 的微球的三聚氰胺-甲醛泡沫。优选将这些微球掺入至泡沫结构的结点或支柱(strut)。

[0005] EP 2 501 749 A1公开了包含中值粒径为70至250 $\mu\text{m}$ 的膨胀微球的三聚氰胺-甲醛泡沫。优选将所述微球掺入至泡沫结构的孔中。掺入至孔中通过多步制备方法实现,其中,在第一步中制备三聚氰胺-甲醛泡沫,在第二步额外的浸渍步骤中将微球引入泡沫。

[0006] WO 2012/156345 A1公开了包含微球的三聚氰胺-甲醛泡沫,其中这些微球任选地包含活性和/或有效物质。微球的平均粒径为260至490 $\mu\text{m}$ ( $D_{50}$ 、体积平均, Malvern、夫琅禾费(Fraunhofer)衍射)。适合于这些微球的壳的聚合物可以为聚氨酯、环氧树脂、聚酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚酰胺或其混合物。

[0007] 然而,特别是在微球的高载荷下,掺入至泡沫结构的结点或支柱可能与发泡操作和/或泡沫机械特性的损害相关。随后对泡沫的浸渍为额外的必要加工步骤,并且,另一方面,随着载荷增加,难以将微球引入并固定于泡沫。

[0008] 因此,通过本发明解决的问题是提供一种具有包含至少一种活性和/或有效物质的微球的三聚氰胺-甲醛泡沫,所述泡沫即使在高载荷(即微球含量)下也可基本上保持良好的机械泡沫特性,并提供微球在泡沫中更好的固定,并且可以以简单的方法获得而不需要额外的制备步骤。

[0009] 我们已经发现,所述问题通过包含微球的三聚氰胺-甲醛泡沫而解决,所述微球具有包含至少一种活性和/或有效物质的芯且具有包含至少一种三聚氰胺-甲醛树脂的壳,所述活性和/或有效物质选自无机化合物、潜热储能体、阻燃剂、表面活性剂、洗涤剂、染料、香料、抑菌作用的物质、泡沸剂、疏水化剂、粘合剂、影响触觉或土壤释放行为的物质、甲醛清除剂、改善室内空气质量的物质、皮肤护理产品和制剂、研磨剂及其混合物。

[0010] 本发明还涉及一种包含微球的三聚氰胺-甲醛泡沫,所述微球具有包含至少一种活性和/或有效物质的芯且具有包含至少一种三聚氰胺-甲醛树脂的壳。

[0011] 本发明所用的微球的芯包含至少一种活性和/或有效物质。所述活性和/或有效物质为,例如起到潜热储能体的物质,其改善三聚氰胺-甲醛泡沫的绝热特性,或阻燃剂、表面活性剂、洗涤剂或染料(例如油墨)、香味剂或抑菌作用物质,其在壳破坏后被释放,从而发挥其在所需用途中的特定作用。

[0012] 本发明的三聚氰胺-甲醛泡沫特别是在高载荷(即中空微球含量)下具有良好的机械泡沫特性以及微球在泡沫中更好的固定性。此外,微球可在泡沫制备过程中被掺入至泡沫,而不需要额外的加工步骤。

[0013] 三聚氰胺-甲醛泡沫本身及其制备、以及本发明的包含至少一种活性和/或有效物质的微球本身及其制备是本领域技术人员已知的并且记载于文献中,参见例如开篇提到的参考文献。

[0014] 本发明的三聚氰胺-甲醛泡沫包含微球,所述微球具有包含至少一种活性和/或有效物质的芯且具有包含至少一种三聚氰胺-甲醛树脂的壳。优选这些微球的中值粒径( $D_{50}$ 、体积平均、Malvern、夫琅禾费衍射)在 $100\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$ 范围内,更优选在 $200\mu\text{m}$ 至 $800\mu\text{m}$ 范围内,并且最优选在 $300\mu\text{m}$ 至 $700\mu\text{m}$ 范围内。

[0015] 微球含量优选在0.1重量%至60重量%范围内,更优选在5重量%至50重量%范围内,并且最优选在10重量%至30重量%范围内,所述重量均基于用于制备泡沫的三聚氰胺-甲醛预缩合物计。

[0016] 本发明三聚氰胺-甲醛泡沫优选包含多重相互连接、三维枝型支柱(branched strut)(支柱之间的连接点被称为“结”或“结点”)的开孔泡沫支架。本发明中三聚氰胺-甲醛泡沫的优选的微球中值粒径,以及下文所述的三聚氰胺-甲醛泡沫的制备方法会引起微球优先嵌入泡沫结构的开孔中。如果这样的话,则向泡沫支架的支柱或结点内的掺入不会进行到任何显著的程度。因此,即使在高的微球含量下,也可实现微球在泡沫中良好的固定,而不会过度影响泡沫的机械特性。

[0017] 除三聚氰胺和甲醛之外,本发明所用的三聚氰胺-甲醛预缩合物可以包含0.1至50重量%、并且优选0.5至20重量%(均基于三聚氰胺-甲醛预缩合物的重量计)的除三聚氰胺之外的其他热固性形成物(thermoset-former),以及0.1至50重量%、并且优选0.5至20重量%(均基于三聚氰胺-甲醛预缩合物的重量计)的除甲醛之外的共缩合形式的其他醛。

[0018] 有用的热固性形成物的实例为烷基-取代和芳基-烷基-取代的三聚氰胺、脲、氨基甲酸酯、羧酰胺、双氰胺、胍、硫酰胺(sulfurylamide)、磺胺、脂族胺、二元醇、苯酚及其衍生物。

[0019] 有用的其他醛的实例为乙醛、三羟甲基乙醛、丙烯醛、苯甲醛、糠醛、乙二醛、戊二醛、邻苯二甲醛(phthalaldehyde)和对苯二甲醛(terephthalaldehyde)。

[0020] 特别优选为未改性三聚氰胺-甲醛预缩合物,即不含任何其他热固性形成物或其他醛的三聚氰胺-甲醛预缩合物。关于三聚氰胺-甲醛缩合产物的进一步细节可见于Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第14/2卷, 1963, 第319至402页中。

[0021] 本发明中包含微球的三聚氰胺-甲醛泡沫优选通过如下方法获得,所述方法至少包括方法步骤a)和b):

[0022] a) 使包含如下物质的混合物加热以获得相应的泡沫：至少一种三聚氰胺-甲醛预聚合物，包含芯中的至少一种活性和/或有效物质且具有包含至少一种三聚氰胺-甲醛树脂的壳的微球，和任选地其他添加剂，以及

[0023] b) 使步骤a) 中获得的泡沫干燥。

[0024] 对本发明方法中步骤a) 和b) 的详细解释如下：

[0025] 本发明方法步骤a) 提供了包含所提到的组分的混合物。优选地，提供一种水性混合物，例如水性溶液或分散体，特别优选水性乳液，包含至少一种三聚氰胺-甲醛预缩合物以及微球，和任选地其他添加剂；所述微球包含芯中的至少一种活性和/或有效物质且具有至少一种三聚氰胺-甲醛树脂的壳。

[0026] 在本发明方法的步骤a) 中所提供的混合物可按照技术人员已知的方法来实现。

[0027] 上面已经对本发明方法的步骤a) 中所用的至少一种三聚氰胺-甲醛预缩合物进行了详细地解释。甲醛与三聚氰胺的摩尔比率优选为0.3至5范围内，更优选2.5至3.5。如果还存在其他的热固性形成物和/或其他的醛，则所提到的比率分别适用于热固性形成物或醛的总和。

[0028] 在预缩合物和溶剂/分散体(更具体而言为水)的混合物中，三聚氰胺-甲醛预缩合物的浓度可在55重量%至85重量%，优选63重量%至80重量%的宽范围内变化，均基于三聚氰胺-甲醛预缩合物以及溶剂/分散体的总重量计。

[0029] 因此，本发明方法的步骤a) 中所用的混合物优选包含55至85重量份、优选63至80重量份的三聚氰胺-甲醛预缩合物，以及15至45重量份、优选20至37重量份的水。此外，所述混合物包含优选0.1重量%至60重量%，更优选5重量%至50重量%，并且最优选10重量%至30重量%的量的微球，所述微球包含芯中的至少一种活性和/或有效物质且具有包含至少一种三聚氰胺-甲醛树脂的壳，所述重量均基于三聚氰胺-甲醛预缩合物计。

[0030] 步骤a) 中所用的三聚氰胺-甲醛预缩合物的混合物可以不含其他的添加剂。

[0031] 然而，针对某些目的，可有利地添加最高达20重量%、并且优选小于10重量%的常规添加剂如染料、阻燃剂、UV稳定剂、降低可燃气体毒性或促进碳化的试剂，基于三聚氰胺-甲醛预缩合物计。由于本发明中泡沫通常为开孔并且能够吸水，某些应用使得有必要加入0.2重量%至5重量%的量的疏水剂(hydrophobicizer)。有用的疏水剂包括例如硅酮、石蜡、硅酮表面活性剂、氟表面活性剂、疏水含烃表面活性剂、硅酮乳化剂和氟碳乳化剂。

[0032] 取决于三聚氰胺-甲醛预缩合物的选择，所述混合物包含至少一种发泡剂作为添加剂。

[0033] 因此，根据本发明方法的一个优选实施方案，在步骤a) 中提供的混合物包含至少一种发泡剂。原则上，在本发明方法中可使用物理和/或和化学发泡剂。

[0034] 关于物理或化学发泡剂参见Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 卷I, 第3版, Chapter Additives, 第203至218页, 2003。

[0035] 合适的物理发泡剂为例如烃，如戊烷、己烷；卤代烃，特别是氯代烃和/或氟代烃，如二氯甲烷、氯仿，优选无水氯乙烷、无水氟氯烃、无水的部分卤代氟氯烃(H-FCKW)；醇，如甲醇、乙醇、正或异丙醇；醚；酮和酯，如以液体形式的甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯或乙酸乙酯；或作为气体的空气、氮气和二氧化碳。

[0036] 合适的化学发泡剂为，例如异氰酸酯与水的混合物，其中二氧化碳作为发泡剂。此

外,碳酸盐和碳酸氢盐与酸的混合物也是适合的,其也会产生二氧化碳。此外,偶氮化合物如偶氮二碳酰胺是适合的。

[0037] 发泡剂的量通常取决于所需泡沫的密度。根据本发明一个优选实施方案,所述混合物包含0.5至60重量%、优选1至40重量%,特别优选1.5至30重量%的量的至少一种发泡剂,各自基于三聚氰胺-甲醛预缩合物计。优选地,所添加的物理发泡剂的沸点范围为0°C至80°C。

[0038] 作为其他的添加剂,至少一种固化剂可存在于本发明方法步骤a)的混合物中。

[0039] 作为固化剂,可添加酸化合物,其催化三聚氰胺的进一步缩合。固化剂的量通常为0.01至20重量%,优选0.05至5重量%,各自基于预缩合物计。合适的酸化合物为无机酸和有机酸,选自盐酸、硫酸、磷酸、硝酸、甲酸、酸性酸、草酸、甲苯磺酸、酰氨基磺酸、酸酐及其混合物。

[0040] 步骤a)中发泡剂的乳化和泡沫的稳定优选通过添加分散体(例如乳化剂或乳化剂混合物)而实现。有用的乳化剂包括阴离子、阳离子和非离子表面活性剂及其混合物。

[0041] 合适的阴离子表面活性剂为二苯并咪喃磺酸盐(diphenylene oxide sulfonate)、烷基磺酸盐和烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、烯属磺酸盐、烷基醚磺酸盐、脂肪醇硫酸盐、醚硫酸盐、 $\alpha$ -磺基脂肪酸酯、酰基氨基烷基磺酸盐、酰基羟乙基磺酸盐、烷基醚羧酸盐、N-酰基肌氨酸盐烷基、烷基磷酸盐和烷基醚磷酸盐。

[0042] 有用的非离子表面活性剂包括烷基酚聚乙二醇醚、脂肪醇聚乙二醇醚、脂肪酸聚乙二醇醚、脂肪酸链烷醇酰胺、EO-PO嵌段共聚物、氨基氧化物、甘油脂肪酸酯、脱水山梨糖醇酯和烷基多糖苷。

[0043] 有用的阳离子表面活性剂包括烷基三铵盐、烷基苄基二甲基铵盐和烷基吡啶盐。

[0044] 优选添加乳化剂的量为0.2%至5重量%,基于三聚氰胺-甲醛预缩合物计。

[0045] 根据优选的实施方案,所述混合物除所需泡沫的三聚氰胺-甲醛预缩合物和微球之外,还包含至少一种乳化剂、至少一种固化剂、至少一种发泡剂。

[0046] 作为其他的添加剂,金属络合物染料可存在于本发明方法步骤a)的混合物中。

[0047] 根据本发明方法,这些金属络合物染料可在其与至少一种预缩合物之前和微球混合。还可首先使微球与预缩合物混合,优选在水中被乳化,随后使该混合物与任选存在的金属络合物染料混合。

[0048] 在本发明方法的步骤a)中,将如上提及的混合物加热以获得至少一种预缩合物和微球的泡沫。

[0049] 优选地,为了获得所需的泡沫,将步骤a)的混合物加热至高于所述至少一种发泡剂的沸点的温度以上。为了实现这一点,优选在密闭的模具中,将混合物加热至高于所述至少一种发泡剂的沸点温度以上并且发泡。

[0050] 优选地,使本发明步骤a)中的混合物加热的能量输入是通过电磁辐射实施的,例如通过在0.2至100GHz、优选0.5至10GHz的频率范围内,使用的高频辐射为每1Kg混合物5至400kW、优选5至200kW,特别优选9至120kW。磁控管为用于电介质辐射的合适的辐射源,且一个或多个磁控管能够同时辐射。

[0051] 在步骤b)中,使步骤a)中获得的泡沫干燥,其中将水、任选存在的挥发性组分和/或存在于泡沫中的至少一种发泡剂除去。

- [0052] 本发明所用的微球可按照技术人员已知的任何方法来制备。
- [0053] 一种用于制备本发明微球的优选方法至少包括以下步骤：
- [0054] (1) 提供包含至少一种三聚氰胺-甲醛预缩合物以及任选地其他添加剂的溶液，以及
- [0055] (2) 对步骤(1)的溶液涂覆有效和/或活性物质，以获得具有包含至少一种有效和/或活性物质的芯且包含至少一种三聚氰胺-甲醛树脂的壳的微球。
- [0056] 用于制备本发明微球的壳的三聚氰胺-甲醛预缩合物中，甲醛与三聚氰胺的摩尔比率通常为大于2，优选2.5至3.5。
- [0057] 除三聚氰胺和甲醛之外，用于制备本发明微球的壳的三聚氰胺-甲醛预缩合物还可包含0.1至50重量%、并且优选0.5至20重量% (均基于三聚氰胺-甲醛预缩合物的重量计) 的其他的热固性形成物，以及0.1至50重量%、并且优选0.5至20重量% (均基于三聚氰胺-甲醛预缩合物的重量计) 的其他的共缩合形式的醛。
- [0058] 有用的其他热固性形成物的实例为烷基-取代和芳基-烷基-取代的三聚氰胺、脲、氨基甲酸酯、羧酰胺、双氰胺、胍、硫酰胺、磺胺、脂族胺、二元醇、苯酚及其衍生物。
- [0059] 有用的其他醛的实例为乙醛、三羟甲基乙醛、丙烯醛、苯甲醛、糠醛、乙二醛、戊二醛、邻苯二醛和对苯二醛。
- [0060] 关于微球的壳，特别优选未改性的三聚氰胺-甲醛预缩合物，即不含任何其他热固性形成物或其他醛的三聚氰胺-甲醛预缩合物。关于三聚氰胺-甲醛预缩合物产物的进一步细节可在Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第14/2卷, 1963, 第319至402页中找到。
- [0061] 根据用于制备本发明微球的方法中的步骤(1)，更优选以约30至50重量%、最优选约35至45重量%的量来提供呈溶液、特别是水性溶液形式的三聚氰胺-甲醛预缩合物，随后将其用固化剂处理。优选地，所述溶液进一步包含其他添加剂；特别优选在室温下添加固化剂。由于三聚氰胺-甲醛树脂的聚合，较高的温度会降低三聚氰胺-甲醛树脂溶液的耐用性。
- [0062] 根据本发明方法的优选实施方案，使三聚氰胺-甲醛预缩合物获得相应的三聚氰胺-甲醛树脂的反应基本发生在涂覆芯材料的过程中。
- [0063] 本发明所用的微球的芯包含至少一种选自以下物质的活性和/或有效物质
- [0064] -无机化合物，例如选自泡沫玻璃、硫酸钠及其混合物，
- [0065] -潜热储能体，其优选提高三聚氰胺-甲醛泡沫的绝热特性，例如选自石蜡、脂肪酸、盐的水合物及其混合物，
- [0066] -阻燃剂，例如选自矿物质如氢氧化铝、氢氧化镁、水合物、硼酸盐、红色磷光体、有机卤素化合物(如有机氯、有机溴(如多溴-二苯醚))、有机磷化合物(如有机磷酸盐，例如磷酸三苯酯)及其混合物，
- [0067] -表面活性剂，例如选自阴离子表面活性剂，如十二烷基硫酸钠；非离子表面活性剂，如聚乙二醇、可可酰胺(cocoamides)、脂肪醇；阳离子表面活性剂，如季铵盐，例如烷基二甲基苄基氯化铵，及其混合物，
- [0068] -洗涤剂，例如表面活性剂和其他组分的混合物，如含助洗剂的衣物洗涤剂，例如碳酸钠、络合剂、肥皂、沸石、烷基苯磺酸盐表面活性剂和漂白剂，
- [0069] -染料，例如选自酸性染料、碱性染料、活性染料、油墨及其混合物，

- [0070] -香料,例如选自酯,如乙酸香叶酯、直链萜烯(如香叶醇geranol)、环状萜烯(如1,8-萜二烯)、芳香剂(如香草醛)及其混合物,
- [0071] -抑菌作用物质,例如选自农药,例如杀真菌剂、除草剂、杀虫剂、抗微生物剂(例如杀菌剂、抗生素、抗菌剂)及其混合物,
- [0072] -泡沸剂,例如含三种活性添加剂,例如酸源(如磷酸)、成碳化合物或多羟基化合物(如淀粉)、和发泡剂(如三聚氰胺),
- [0073] -疏水化剂,例如选自硅油、氟碳树脂及其混合物,
- [0074] -粘合剂,例如选自压敏粘合剂,例如基于弹性体(如乙烯-乙酸乙烯酯(EVA))和增粘剂、接触粘合剂(例如天然橡胶)、反应性粘合剂及其混合物,
- [0075] -影响触觉或土壤释放行为的物质,例如以获得所谓的荷叶(Lotus)效应,
- [0076] -甲醛清除剂,例如选自脲、亚乙基脲、乙二醇、多元醇、酰胺、酰肼、山梨醇、碳酰肼及其混合物,
- [0077] -改善室温空气质量的物质,例如光催化活性二氧化钛,
- [0078] -护肤产品和制剂,例如选自天然油脂(例如椰子油)、抗氧化剂(例如维生素,如E、C、B3)及其混合物,
- [0079] -研磨剂,例如选自硅酸盐、白垩、大理石粉、无机纳米颗粒及其混合物,
- [0080] 及其混合物。
- [0081] 本发明所用的这些活性和/或有效物质在壳破坏后被释放,从而发挥其在所需用途中的特定作用。
- [0082] 本发明所用的微球中芯与壳的重量比率(即所谓的芯/壳比率)通常为50:50至95:5,优选60:40至95:5,更优选65:35至90:10。
- [0083] 根据步骤b),为了将壳施加至本发明所用的微球的芯上,许多方法是技术人员已知的。技术人员可以区分颗粒机械移动或流体床移动的方法,参见例如H.Uhlemann, L. **Mörl**, Fluidized Bed Spray Granulation, Berlin 2000, 第466页及其后页。
- [0084] 用于制备本发明方法步骤(2)中微球的一个优选方法为流化床喷雾造粒。所述方法的原理是基于使气体流经固体粉末床直至在克服因单个颗粒引起的重力之后而获得流化床,而这种流化床类似于流体。优选经由喷嘴,将这些流化颗粒优选用上述包含三聚氰胺-甲醛预缩合物或树脂的溶液进行处理。在将三聚氰胺-甲醛预缩合物或树脂涂覆于芯之后,所获得的颗粒团聚。喷涂可按照例如H.Uhlemann, L. **Mörl**, Fluidized Bed Spray Granulation, Berlin 2000, 第69至125页中进行。
- [0085] 如果所用的芯材料为粉末,则在用水性三聚氰胺-甲醛树脂涂覆这些团聚体之前,通过流化床方法(造粒)使用水性三聚氰胺-甲醛树脂使该粉末团聚。如果以较大颗粒的形式使用芯材料,则立即通过喷雾造粒进行芯材料的涂覆。
- [0086] 在本发明的涂覆方法中,将芯材料的粉末和/或颗粒在通常已知的装置中使用,例如Glatt流化床喷雾造粒装置。优选颗粒的粒径为30至300 $\mu\text{m}$ ,优选50至200 $\mu\text{m}$ ,以及优选涂料的粒径为200至700 $\mu\text{m}$ ,优选250至500 $\mu\text{m}$ 。
- [0087] 在制备本发明芯-壳微球的方法中,提供了有效或活性物质,并且随后使用流化床技术、使用三聚氰胺-甲醛树脂进行喷雾造粒和/或涂覆,所述三聚氰胺-甲醛树脂优选以溶液,特别优选以水性溶液的形式,优选以约30至50重量%,更优选35至45重量%的量进行。

通过这种方式,使用热空气在50至130℃的温度下使有效和/或活性物质流流化,并且喷洒三聚氰胺-甲醛树脂溶液,将其干燥并涂覆有效和/或活性物质,或首先使这些有效和/或活性物质粒化,随后被涂覆。

[0088] 一般而言,本发明的三聚氰胺-甲醛泡沫的密度为3至100g/l,优选5至50g/l,更优选5至25g/L。

[0089] 本发明包含微球的三聚氰胺-甲醛泡沫可以片材或网状物(通常呈任何所需厚度)而间歇地或优选连续地获得,有利的层厚度范围为0.1至500cm、优选0.5至200cm、更优选1至100cm、更特别3至80cm、并且最优选5至50cm。包含本发明三聚氰胺-甲醛泡沫的模制品是以连续的方式或优选以间歇的方式获得的。

[0090] 可以通过常规的方法在一面、两面、更多面或所有面上例如用纸、纸板、玻璃覆面毡片(glass overlay mat)、木材、石膏板、金属板、金属片材或金属箔、塑料或自支撑塑料泡沫/片材(其可任选地发泡)对网状物、片材、模制品或某些其他形式的三聚氰胺-甲醛泡沫进行层压或赋予表层。表层可以在发泡过程中施用或随后施用。在随后施用的情况下,使用助粘剂是有利的。

[0091] 因为本发明的三聚氰胺-甲醛泡沫包含填充有待释放的活性和/或有效物质的微球,因此所述释放可以在任何需要的时间通过对泡沫施用机械作用或热作用而进行。例如,上述化学或有效物质(例如表面活性剂、洗涤剂或染料,例如油墨、香料或抑菌作用物质),可通过对微球壁的热破坏(例如热空气、各种形式的辐射例如红外辐射或微波辐射)或机械破坏(如加压、滚压、超声等)而释放。这使得微球的内容物均匀或几乎均匀地释放,并且引起表面结构(支柱和结点)湿润,即使是在开孔三聚氰胺-甲醛泡沫结构的内部也被湿润。用于对微球壳进行热破坏或机械破坏的方法原则上是本领域技术人员已知的并记载于文献中。例如,泡沫可以被压缩成型以破坏微球壳,如EP-A-0 451 535中所记载的,通过将泡沫导入平行排列的两个对转辊之间的特定间隙中进行。

[0092] 除了将泡沫导入两个共转辊之间的间隙中以外,还可以将泡沫通过传送带传送并使辊轴以与泡沫移动速度相同的圆周速度旋转以向下按压泡沫。泡沫上的压力可进一步通过例如将泡沫置于加压机(其中有一个柱塞向下按压泡沫)而施加。然而,在这种情况下,连续加压是不可能的。

[0093] 本发明的三聚氰胺-甲醛泡沫可用于建筑物、车辆、铁路、船舶和飞机结构造及太空旅行中的隔音和/或隔热,以及用作座椅区域衬垫的缓冲材料。

[0094] 因此本发明还涉及本发明的三聚氰胺-甲醛泡沫用于建筑物、车辆、铁路、船舶和飞机构造及太空旅行中的隔音和/或隔热,以及用作座椅区域衬垫的缓冲材料的用途。

[0095] 本发明的三聚氰胺-甲醛泡沫更特别是即使在高载荷(即微球的含量以及相关活性和有效物质的含量)下也表现出良好的泡沫机械特性和微球在泡沫中更好的固定性。此外,所述微球可在泡沫制备过程中被掺入至泡沫中而不需要额外的步骤。

[0096] 通过以上实施例说明本发明:

## 实施例

[0097] 测量方法:

[0098] 机械特性,弹性:

[0099] 用于评价三聚氰胺泡沫机械质量的冲压力(ram pressure)测量均如US-A-4 666 948中所记载的进行。将直径为8mm且高度为10cm的圆柱形柱塞沿着与发泡方向成90°角压入直径为11cm且高度为5cm的圆柱形样品中直至样品撕裂。撕裂力[N](下文也称为冲压力值)提供关于泡沫质量的信息。

[0100] 对比实施例V-A

[0101] 制备不含微球的三聚氰胺/-甲醛-泡沫。

[0102] 将75重量份经喷雾干燥的三聚氰胺-甲醛预缩合物(摩尔比为1:3)溶于25重量份水中,然后加入3重量%甲酸、2重量% $C_{12}/C_{14}$ -烷基硫酸钠、38重量%戊烷,所有重量%均基于预缩合物计,然后搅拌,并随后在聚丙烯模具(用于发泡)中通过用微波能量辐射而发泡。发泡后,将泡沫干燥30分钟。

[0103] 该三聚氰胺-甲醛泡沫的密度为8.7g/l,按照ISO 9053的气流阻力为12.100Pa\*s/ $m^2$ ,并且冲压力值为20.9N。

[0104] 对比实施例V-B

[0105] 制备包含20重量%泡沫玻璃(基于三聚氰胺-甲醛预缩合物计)作为填充材料的三聚氰胺-甲醛泡沫。

[0106] 将75重量份经喷雾干燥的三聚氰胺-甲醛预缩合物(摩尔比为1:3)溶于25重量份水中,然后加入3重量%甲酸、2重量% $C_{12}/C_{14}$ -烷基硫酸钠、20重量%戊烷、以及25重量%泡沫玻璃(Poraver,粒径为0.4至0.6mm),其中所有重量%均基于预缩合物计,然后搅拌,并随后在聚丙烯模具(用于发泡)中通过用微波能量辐射而发泡。发泡后,将泡沫干燥30分钟。

[0107] 该三聚氰胺-甲醛泡沫的密度为11.2g/l,冲压力值为17.1N,并且按照ISO 9053的气流阻力为11.900Pa\*s/ $m^2$ 。

[0108] 对比实施例V-C

[0109] 制备包含25重量%的具有丙烯酸酯涂层的泡沫玻璃(基于三聚氰胺-甲醛预缩合物计)作为填充材料的三聚氰胺-甲醛泡沫。

[0110] 将75重量份经喷雾干燥的三聚氰胺-甲醛预缩合物(摩尔比为1:3)溶于25重量份水中,然后加入3重量%甲酸、2重量% $C_{12}/C_{14}$ -烷基硫酸钠、20重量%戊烷、以及25重量%含丙烯酸酯涂层的泡沫玻璃(按照W0 04/006689、实施例3d制备,粒径为0.4至0.6mm),所有重量%均基于预缩合物计,然后搅拌,并随后在聚丙烯模具(用于发泡)中通过用微波能量辐射而发泡。发泡后,将泡沫干燥30分钟。

[0111] 该三聚氰胺-甲醛泡沫的密度为10.9g/l,冲压力值为16.9N,并且按照ISO 9053的气流阻力为8680Pa\*s/ $m^2$ 。

[0112] 对比实施例V-D

[0113] 制备包含25重量%的具有聚氨酯涂层的泡沫玻璃(基于三聚氰胺-甲醛预缩合物计)作为填充材料的三聚氰胺-甲醛泡沫。

[0114] 将75重量份经喷雾干燥的三聚氰胺-甲醛预缩合物(摩尔比为1:3)溶于25重量份水中,然后加入3重量%甲酸、2重量% $C_{12}/C_{14}$ -烷基硫酸钠、20重量%戊烷、以及25重量%含聚氨酯涂层的泡沫玻璃(按照W0 06/097389、实施例1制备,粒径为0.4至0.6mm),所有重量%均基于预缩合物计,然后搅拌,并随后在聚丙烯模具(用于发泡)中通过用微波能量辐射而发泡。发泡后,将泡沫干燥30分钟。

[0115] 该三聚氰胺-甲醛泡沫的密度为10.7g/l,冲压力值为15.4N,并且按照ISO 9053气流阻力为8320Pa\*s/m<sup>2</sup>。

[0116] 对比实施例V-E

[0117] 制备包含25重量%硫酸钠(基于三聚氰胺-甲醛预缩合物计)作为填充材料的三聚氰胺-甲醛泡沫。

[0118] 将75重量份经喷雾干燥的三聚氰胺-甲醛预缩合物(摩尔比为1:3)溶于25重量份水中,然后加入3重量%甲酸、2重量%C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-烷基硫酸钠、20重量%戊烷、以及25重量%硫酸钠(粒径为0.4至0.6mm),所有重量%均基于预缩合物计,然后搅拌,并随后在聚丙烯模具(用于发泡)中通过用微波能量辐射而发泡。发泡后,将泡沫干燥30分钟。

[0119] 该三聚氰胺-甲醛泡沫的密度为10.8g/l,冲压力值为15.1N,并且按照ISO 9053的气流阻力为7230Pa\*s/m<sup>2</sup>。

[0120] 对比实施例V-F

[0121] 制备包含25重量%的具有聚酯涂层的硫酸钠(基于三聚氰胺-甲醛预缩合物计)作为填充材料的三聚氰胺-甲醛泡沫。

[0122] 将75重量份经喷雾干燥的三聚氰胺-甲醛预缩合物(摩尔比为1:3)溶于25重量份水中,然后加入3重量%甲酸、2重量%C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-烷基硫酸钠、20重量%戊烷、以及25重量%含聚酯涂层的硫酸钠(按照WO 1998/14413、实施例1制备,粒径为0.4至0.6mm),所有重量%均基于预缩合物计,然后搅拌,并随后在聚丙烯模具(用于发泡)中通过用微波能量辐射而发泡。发泡后,将泡沫干燥30分钟。

[0123] 该三聚氰胺-甲醛泡沫的密度为10.5g/l,冲压力值为16.7N,并且按照ISO 9053气流阻力为7650Pa\*s/m<sup>2</sup>。

[0124] 对比实施例V-G

[0125] 制备包含25重量%十二烷基硫酸钠(基于三聚氰胺-甲醛预缩合物计)作为填充材料的三聚氰胺-甲醛泡沫。

[0126] 将75重量份经喷雾干燥的三聚氰胺-甲醛预缩合物(摩尔比为1:3)溶于25重量份水中,然后加入3重量%甲酸、2重量%C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-烷基硫酸钠、20重量%戊烷、以及25重量%十二烷基硫酸钠(粒径为0.4至0.6mm),所有重量%均基于预缩合物计,然后搅拌,并随后在聚丙烯模具(用于发泡)中通过用微波能量辐射而发泡。发泡后,将泡沫干燥30分钟。

[0127] 该三聚氰胺-甲醛泡沫的密度为9.7g/l,冲压力值为15.3N,并且按照ISO 9053气流阻力为6150Pa\*s/m<sup>2</sup>。

[0128] 对比实施例V-H

[0129] 制备包含25重量%具有聚酰胺涂层的十二烷基硫酸钠(基于三聚氰胺-甲醛预缩合物计)作为填充材料的三聚氰胺-甲醛泡沫。

[0130] 将75重量份经喷雾干燥的三聚氰胺-甲醛预缩合物(摩尔比为1:3)溶于25重量份水中,然后加入3重量%甲酸、2重量%C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-烷基硫酸钠、20重量%戊烷、以及25重量%含聚酰胺涂层的十二烷基硫酸钠(按照WO 2012072545、实施例1制备,粒径为0.4至0.6mm),所有重量%均基于预缩合物计,然后搅拌,并随后在聚丙烯模具(用于发泡)中通过用微波能量辐射而发泡。发泡后,将泡沫干燥30分钟。

[0131] 该三聚氰胺-甲醛泡沫的密度为9.9g/l,冲压力值为18.3N,并且按照ISO 9053的

气流阻力为 $7930\text{Pa}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 。

[0132] 实施例1

[0133] a) 制备具有20重量%三聚氰胺-甲醛(基于泡沫玻璃颗粒计)的涂覆有三聚氰胺-甲醛的泡沫玻璃颗粒。

[0134] 将35重量份经喷雾干燥的三聚氰胺-甲醛预缩合物溶于水中,并且用0.1重量% Basantol 762液体(加入蓝色染料,C.I.直接蓝199的水性溶液以更好地分析微球在泡沫中的分布)进行处理,其中重量%为基于预缩合物重量计,从而能够评价颗粒的涂覆及在泡沫中的分布。将4.6重量%甲酸(重量%为基于预缩合物重量计)添加至树脂溶液中。使树脂溶液转移至流化床喷雾造粒装置中,即由Glatt制造的GPCG型号。在 $80^\circ\text{C}$ 温度下,在流化床中,将存在于其中的泡沫玻璃(Poraver,粒径为0.4至0.6mm)用20重量%三聚氰胺-甲醛树脂进行涂覆。

[0135] 光学显微镜显示均匀涂覆。对含三聚氰胺-甲醛涂层的泡沫玻璃进行筛分。将0.4至0.6mm的粒径用于下面三聚氰胺-甲醛泡沫的制备:

[0136] b) 制备具有25重量%的含三聚氰胺-甲醛涂层的泡沫玻璃(基于三聚氰胺-甲醛预缩合物重量计)作为填充材料的三聚氰胺-甲醛泡沫。将75重量份经喷雾干燥的三聚氰胺-甲醛预缩合物(摩尔比为1:3)溶于25重量份水中,加入3重量%甲酸、2重量%Na-C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-烷基硫酸盐、20重量%戊烷、以及25重量%含三聚氰胺-甲醛涂层的泡沫玻璃(0.4至0.6mm),所有重量%均基于预缩合物计,然后搅拌,并随后在聚丙烯模具(用于发泡)中通过用微波能量辐射而发泡。发泡后,将泡沫干燥30分钟。

[0137] 该三聚氰胺-甲醛泡沫的密度为 $11.0\text{g}/\text{l}$ ,冲压力值为 $22.3\text{N}$ ,并且按照ISO 9053的气流阻力为 $12.130\text{Pa}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 。

[0138] 实施例2

[0139] a) 制备含有20重量%三聚氰胺-甲醛(基于硫酸钠计)的涂覆有三聚氰胺-甲醛的硫酸钠。

[0140] 将35重量份经喷雾干燥的三聚氰胺-甲醛预缩合物溶于水中,并且用0.1重量% Basantol 762液体(加入蓝色染料,C.I.直接蓝199水性溶液以更好地分析微球在泡沫中的分布)进行处理,其中重量%为基于预缩合物重量计,从而能够评价颗粒涂料及在泡沫中的分布。将4.6重量%甲酸(重量%为基于预缩合物重量计)添加至树脂溶液中。使树脂溶液转移至流化床喷雾造粒装置中,即由Glatt制造的GPCG型号。在 $80^\circ\text{C}$ 温度下,在流化床中,将存在于其中的硫酸钠(粒径为0.4至0.6mm)用20重量%三聚氰胺-甲醛树脂进行涂覆。

[0141] 光学显微镜显示均匀涂覆。对含三聚氰胺-甲醛涂层的硫酸钠进行筛分。将0.4至0.6mm的粒径用于下面三聚氰胺-甲醛泡沫的制备:

[0142] b) 制备具有25重量%的含三聚氰胺-甲醛涂层的硫酸钠(基于三聚氰胺-甲醛预缩合物重量计)作为填充材料的三聚氰胺-甲醛泡沫。

[0143] 将75重量份经喷雾干燥的三聚氰胺-甲醛预缩合物(摩尔比为1:3)溶于25重量份水中,加入3重量%甲酸、2重量%Na-C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-烷基硫酸盐、20重量%戊烷、以及25重量%含三聚氰胺-甲醛涂层的硫酸钠(0.4至0.6mm),所有重量%均基于预缩合物计,然后搅拌,并随后在聚丙烯模具(用于发泡)中通过用微波能量辐射而发泡。发泡后,将泡沫干燥30分钟。

[0144] 该三聚氰胺-甲醛泡沫的密度为 $11.4\text{g}/\text{l}$ ,冲压力值为 $26.1\text{N}$ ,并且按照ISO 9053的

气流阻力为 $12.370\text{Pa}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 。

[0145] 实施例3

[0146] a) 制备具有20重量%三聚氰胺-甲醛(基于十二烷基硫酸钠计)的涂覆有三聚氰胺-甲醛的十二烷基硫酸钠。

[0147] 将35重量份经喷雾干燥的三聚氰胺-甲醛预缩合物溶于水中,并且用0.1重量% Basantol 762液体处理(加入蓝色染料,C.I.直接蓝199水性溶液以更好地分析微球在泡沫中的分布),其中重量%为基于预缩合物重量计,从而能够评价颗粒涂料及在泡沫中的分布。将4.6重量%甲酸(重量%为基于预缩合物重量计)添加至树脂溶液中。使树脂溶液转移至流化床喷雾造粒装置,即由Glatt制造的GPCG型号。在 $80^\circ\text{C}$ 温度下,在流化床中,将存在于其中的十二烷基硫酸钠(粒径为0.4至0.6mm)用20重量%三聚氰胺-甲醛树脂进行涂覆。

[0148] 光学显微镜显示均匀涂覆。对含三聚氰胺-甲醛涂层的十二烷基硫酸钠进行筛分。将0.4至0.6mm的粒径用于下面三聚氰胺-甲醛泡沫的制备:

[0149] b) 制备具有10重量%的含三聚氰胺-甲醛涂层的十二烷基硫酸钠(基于三聚氰胺-甲醛预缩合物重量计)作为填充材料的三聚氰胺-甲醛泡沫

[0150] 将75重量份经喷雾干燥的三聚氰胺-甲醛预缩合物(摩尔比为1:3)溶于25重量份水中,加入3重量%甲酸、2重量%Na-C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-烷基硫酸盐、20重量%戊烷、以及25重量%含三聚氰胺-甲醛涂层的十二烷基硫酸钠(0.4至0.6mm),所有重量%均基于预缩合物计,然后搅拌,并随后在聚丙烯模具(用于发泡)中通过用微波能量辐射而发泡。发泡后,将泡沫干燥30分钟。

[0151] 该三聚氰胺-甲醛泡沫的密度为 $9.6\text{g}/\text{l}$ ,冲压力值为 $26.9\text{N}$ ,并且按照ISO 9053的气流阻力为 $12.150\text{Pa}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ 。

[0152] 最后,将泡沫的最重要的特性概述于下表:

[0153]

	V-A	V-B	V-C	V-D	V-E	V-F	V-G	V-H	1	2	3
密度 [g/l]	8.7	11.2	10.9	10.7	10.8	10.5	9.7	9.9	11.0	11.4	9.6
冲压力值 [N]	20.9	17.1	16.9	15.4	15.1	16.7	15.3	18.3	22.3	26.1	26.9
气流阻力 [Pa*s/m <sup>2</sup> ]	12.100	11.900	8.680	8.320	7.230	7.650	6.150	7.930	12.130	12.370	12.150

[0154] 结果:

[0155] 实施例1与对比实施例V-B的比较表明,在具有三聚氰胺-甲醛涂层的泡沫玻璃的情况下,机械特性提高(在本文中使用冲压力值获取)。声学特性几乎相同。与实施例1相比,对比实施例V-C(丙烯酸酯涂层)和V-D(聚氨酯涂层)的机械和声学特性显著劣化。

[0156] 实施例2与对比实施例V-D和V-E的比较表明,与未经涂覆的盐(V-E)或具有聚酯涂层的盐(V-F)相比,涂覆有三聚氰胺-甲醛涂覆涂层的硫酸钠的机械和声学特性显著改善。

[0157] 实施例3与对比实施例V-G和V-H的比较表明,与未经涂覆的阴离子十二烷基硫酸钠(V-G)或具有聚酰胺涂层的十二烷基硫酸钠(V-H)相比,具有三聚氰胺-甲醛涂层的十二烷基硫酸钠的机械和声学特性基本改善。

[0158] 此外,显然,与V-A(不含微球的泡沫)相比,对比实施例V-B至V-H显示出降低的机械和声学特性。与此相反,与对比实施例V-A相比,实施例1至3的机械和声学特性类似或有所改善。