



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 122138989 A

(43) 申请公布日 2026.06.02

(21) 申请号 202480070760.1

F·克莱佩尔

(22) 申请日 2024.10.31

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

(30) 优先权数据

63/599579 2023.11.16 US

专利代理师 徐舒

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2026.05.07

(51) Int.Cl.

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/34 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C08L 83/02 (2006.01)

C09D 175/06 (2006.01)

C14C 11/00 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2024/053778 2024.10.31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02025/106269 EN 2025.05.22

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

申请人 美国陶氏有机硅公司

(72) 发明人 B·瑞肯 B·齐默尔曼

B·勒诺布勒 L·比沃纳

权利要求书3页 说明书15页

(54) 发明名称

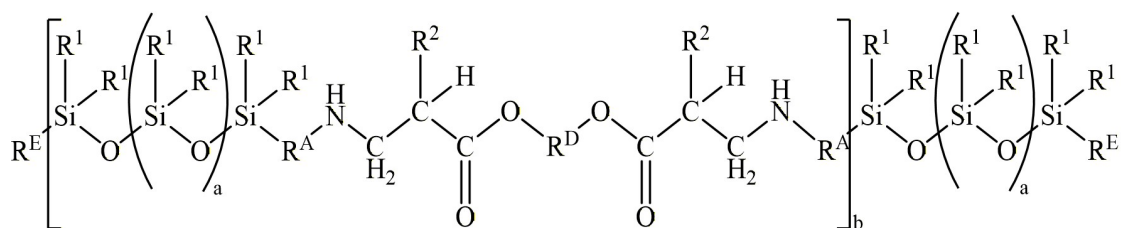
含有氨基硅氧烷酯共聚物和聚氨酯粘合剂的水性涂料组合物及其制备方法和用途

(57) 摘要

一种水性涂料组合物,该水性涂料组合物包含氨基硅氧烷酯共聚物、聚氨酯聚合物、表面活性剂和水。该水性涂料组合物可通过将包含氨基硅氧烷共聚物、表面活性剂和水的水性乳液与水性聚氨酯乳液或分散体混合来制备。该水性涂料组合物可用于皮革处理。该水性涂料组合物可以与交联剂组合,施加到皮革基底上并干燥以除去水,从而在该皮革基底上提供具有低摩擦系数的涂层。

1. 一种水性涂料组合物, 所述水性涂料组合物包含:

(A) 氨基硅氧烷酯共聚物, 所述氨基硅氧烷酯共聚物具有下式:



其中

每个 R^1 为独立选择的1至12个碳原子的单价烃基团,

每个 R^E 独立地选自由羟基和式 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}^A$ -的氨基官能团组成的组,

每个 R^A 独立地为1至12个碳原子的二价烃基团,

每个 R^2 独立地选自由氢和甲基组成的组,

每个 R^D 为独立选择的2至20个碳原子的二价烃基团,

每个下标 a 独立地具有使得 $0 \leq a < 150$ 的值, 并且

下标具有使得 $1 \leq b \leq 100$ 的值,

(B) 聚氨酯粘合剂;

(C) 表面活性剂; 和

(D) 水。

2. 根据权利要求1所述的水性涂料组合物, 其中所述聚氨酯基于异佛尔酮二异氰酸酯和聚酯多元醇, 通过存在于聚氨酯主链中的羧酸酯基团稳定。

3. 根据权利要求1所述的水性涂料组合物, 所述水性涂料组合物还包含选自由以下组成的组的附加的起始材料: 杀生物剂; pH调节剂; 颜料、增稠剂、流变改性剂、消光剂或消光粉、消泡剂、拒水添加剂、抗粘连添加剂、耐磨添加剂、抗氧化剂、UV吸收剂、光稳定剂、抗静电剂、防腐剂、增塑剂、阻燃剂、润湿剂、遮光剂、增量剂、增塑剂以及它们中两种或更多种的组合。

4. 根据权利要求1或权利要求2所述的水性涂料组合物, 其中所述水性涂料组合物包含:

0.1重量%至50重量%的(A)所述氨基硅氧烷酯共聚物,

30重量%至70重量%的(B)所述聚合物粘合剂,

0.03重量%至25重量%的(C)所述表面活性剂, 和

>0重量%至70重量%的(D)所述水。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的水性涂料组合物, 所述水性涂料组合物还包含:

基于所述组合物中所有起始材料的组合重量, 按重量计1ppm至1500ppm的(E)所述杀生物剂,

>0重量%至5重量%的(F)所述pH调节剂, 0重量%至5重量%和

>0重量%至1重量%的流变改性剂。

6. 一种可交联涂料组合物, 所述可交联涂料组合物包含根据权利要求1至5中任一项所述的水性涂料组合物和交联剂。

7. 一种用于制备根据权利要求1至5中任一项所述的水性涂料组合物的方法, 其中所述

方法包括:

1) 将起始材料混合,所述起始材料包含

a) 水性共聚物乳液,所述水性共聚物乳液包含:

(I) 包含水的液体连续相,以及

(II) 分散在所述液体连续相中的不连续相,其中所述不连续相包含 (A) 氨基硅氧烷酯共聚物,

其中所述水性乳液还包含所述表面活性剂、所述水、所述杀生物剂和所述pH调节剂;

b) 包含所述聚合物粘合剂和水的水性粘合剂乳液。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述方法还包括:

在步骤1) 之前将包含 (G) 颜料的起始材料分散在 (D) 水中,从而制备水性颜料分散体,以及

将所述水性颜料分散体与步骤1) 中的所述起始材料混合。

9. 根据权利要求7或权利要求8所述的方法,所述方法还包括在步骤1) 之后除去团聚的颗粒。

10. 根据权利要求7至9中任一项所述的方法,所述方法还包括:2) 添加选自以下组成的组的附加的起始材料:杀生物剂;pH调节剂;颜料、增稠剂、流变改性剂、消光剂或消光粉、消泡剂、拒水添加剂、抗粘连添加剂、耐磨添加剂、抗氧化剂、UV吸收剂、光稳定剂、抗静电剂、防腐剂、增塑剂、阻燃剂、润湿剂、遮光剂、增量剂、增塑剂以及它们中两种或更多种的组合。

11. 根据权利要求7至10中任一项所述的方法,所述方法还包括:3) 将所述水性涂料组合物与交联剂组合。

12. 一种用于处理皮革的方法,其中所述方法包括:

i) 将根据权利要求6所述的可交联涂料组合物施加到包含皮革的基底;以及

ii) 干燥所述可交联涂料组合物,从而在所述基底上形成涂层。

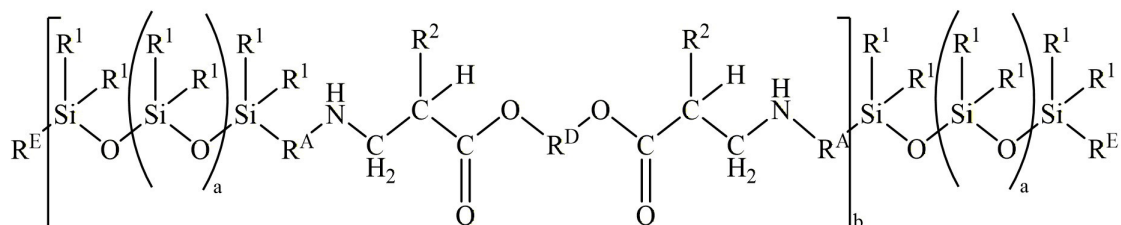
13. 根据权利要求12所述的方法,所述方法还包括:

iii) 将步骤i) 和ii) 重复一次或多次以增加所述涂层的厚度。

14. 一种系统,所述系统包括:

I) 水性涂料组合物,所述水性涂料组合物包含

(A) 氨基硅氧烷酯共聚物,所述氨基硅氧烷酯共聚物具有下式:



其中

每个 R^1 为独立选择的1至12个碳原子的单价烃基团,

每个 R^E 独立地选自由羟基和式 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}^A$ -的氨基官能团组成的组,

每个 R^A 独立地为1至12个碳原子的二价烃基团,

每个 R^2 独立地选自由氢和甲基组成的组,

每个 R^D 为独立选择的2至20个碳原子的二价烃基团，
每个下标 a 独立地具有使得 $0 \leq a < 150$ 的值，并且
下标具有使得 $1 \leq b \leq 100$ 的值，

(B) 聚氨酯粘合剂，

(C) 表面活性剂；和

(D) 水；和

II) 交联剂。

15. 一种试剂盒，所述试剂盒包括：

根据权利要求14所述的系统，和

III) 用于将I)所述水性涂料组合物和II)所述交联剂组合以形成可交联涂料组合物的说明书。

含有氨基硅氧烷酯共聚物和聚氨酯粘合剂的水性涂料组合物 及其制备方法和用途

相关申请的交叉引用

[0001] 本申请根据35 U.S.C. §119 (e) 要求于2023年11月16日提交的美国临时专利申请序列63/599,579号的权益。美国临时专利申请序列63/599,579号特此以引用方式并入。

技术领域

[0002] 提供了一种水性涂料组合物及其制备方法和用于处理皮革的用途。更具体地,该水性涂料组合物包含氨基硅氧烷酯共聚物和聚氨酯粘合剂。

背景技术

[0003] 皮革通常用一种或多种涂料进行修整,以改进其整体性能,例如耐磨性、柔韧性等。这类涂料最常见的是聚氨酯的分散体。代表性示例描述于以下中:美国专利3930921、6353051、6794445、8591999、9200404和10100377;以及美国专利申请公开2005/0222368和2010/0310882。有机硅通常包括在水性涂料组合物中以改进触觉特性(“手感”)、外观、防水性、耐磨性和透气性中的一种或多种,如美国专利11518905中所描述。代表性有机硅添加剂可作为配制的共混物、分散体、悬浮液、乳液和流体商购获得。商业示例包括DOWSIL™ FBL-3289和DOWSIL™ 5-7299分散体(两者均为分散在水中的高分子量有机硅系统)和XIAMETER™ OFX-0531流体(氨基甲氧基官能的聚二甲基硅氧烷),所有均购自美国密歇根州米德兰的陶氏化学公司(The Dow Chemical Company of Midland, Michigan, USA)。

[0004] 仍然需要提供改进的性能属性(包括低摩擦系数)的改进的水性皮革涂料组合物。

发明内容

[0005] 水性涂料组合物包含(A)氨基硅氧烷酯共聚物、(B)聚氨酯粘合剂、(C)表面活性剂和(D)水。该水性涂料组合物可以通过包括将水性共聚物乳液和水性聚氨酯粘合剂乳液混合的方法来制备。该水性涂料组合物可用于在需要低摩擦系数的基底上形成涂层。

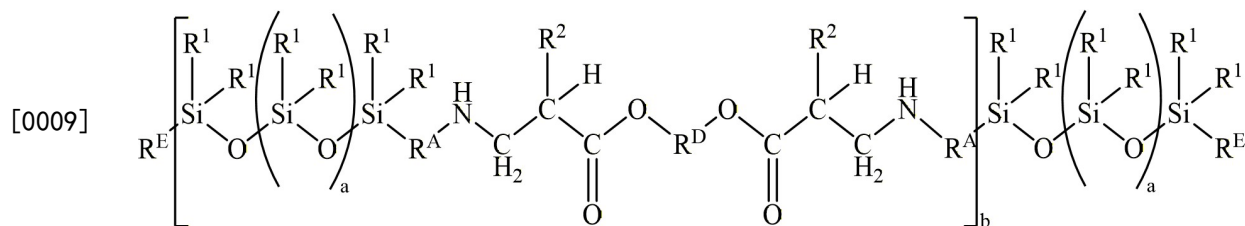
具体实施方式

[0006] 上文介绍的水性涂料组合物包含(A)氨基硅氧烷酯共聚物、(B)选自自由聚氨酯和丙烯酸类聚合物组成的组的聚合物粘合剂、(C)表面活性剂和(D)水。水性涂料组合物可任选地进一步包含附加的起始材料,该起始材料可选自由以下组成的组:(E)杀生物剂,(F) pH调节剂,(G)颜料、(H)增稠剂、流变改性剂、消光剂或消光粉(例如二氧化硅)、消泡剂、拒水添加剂、抗粘连添加剂、耐磨添加剂、抗氧化剂、UV吸收剂、光稳定剂、抗静电剂、防腐剂(除上述杀生物剂之外)、增塑剂、阻燃剂、润湿剂(除上述表面活性剂之外)、遮光剂、增量剂、增塑剂以及它们中的两种或更多种的组合。

[0007] (A)氨基硅氧烷酯共聚物

[0008] 上文介绍的水性涂料组合物中的起始材料(A)是氨基硅氧烷酯共聚物。氨基硅氧

烷酯共聚物包括式(A1)：



[0010] 其中

[0011] 每个 R^1 为独立选择的1至12个碳原子的单价烃基团，

[0012] 每个 R^E 独立地选自羟基和式 H_2N-R^A -的氨基官能团组成的组，

[0013] 每个 R^A 独立地为1至12个碳原子的二价烃基团，

[0014] 每个 R^2 独立地选自自由氢和甲基组成的组，

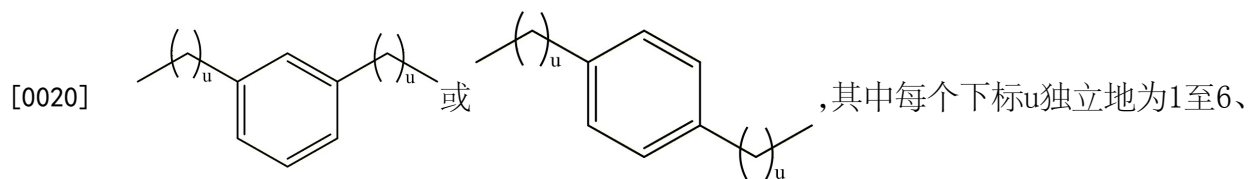
[0015] 每个 R^D 为独立选择的2至20个碳原子的二价烃基团，

[0016] 每个下标 a 独立地具有使得 $0 \leq a < 150$ 的值；并且

[0017] 下标具有使得 $1 \leq b \leq 100$ 的值。

[0018] 用于 R^1 的合适单价烃基团包括烷基、烯基、芳基和它们的组合(例如,芳烷基和芳烯基)。例如,合适的烷基基团包括甲基、乙基、丙基(包括异丙基和正丙基)、丁基(包括异丁基、正丁基、仲丁基和叔丁基)、戊基(包括直链戊基和/或环戊基)和具有5个碳原子的支链烷基基团、己基(包括直链己基和/或环己基)和具有6个碳原子的支链烷基基团、辛基(包括直链辛基和/或环辛基)、具有8个碳原子的支链烷基基团、癸基(包括直链癸基和/或环癸基)和具有10个碳原子的支链烷基基团,以及十二烷基(包括直链十二烷基和/或环十二烷基)和具有12个碳原子的支链烷基基团。另选地,用于 R^1 的烷基基团可选自由甲基和乙基组成的组,另选地为甲基。用于 R^1 的合适烯基基团包括乙烯基、烯丙基和己烯基;另选地乙烯基或烯丙基;以及另选地乙炔基。用于 R^1 的合适芳基基团可包括环戊二烯基、苯基、萘基和蒽基。用于 R^1 的合适芳烷基基团包括苄基、二甲苄基、苄基、1-苄基乙基和2-苄基乙基。另选地,用于 R^1 的芳基基团可为苯基。芳烷基基团(诸如苄基、1-苄基乙基和2-苄基乙基)和芳烯基基团(诸如苯乙烯基)也可用于 R^1 。另选地,每个 R^1 可选自由甲基和苯基组成的组。另选地,每个 R^1 可以是甲基。

[0019] 每个 R^E 独立地选自自由羟基基团和式 H_2N-R^A -的氨基官能团组成的组,其中 R^A 为二价烃基团。另选地,每个 R^E 可为羟基。另选地,每个 R^E 可为式 H_2N-R^A -的氨基官能团。每个 R^A 为独立选择的1至12个碳原子、另选地2至12个碳原子、另选地2至5个碳原子以及另选地2至3个碳原子的二价烃基团。用于 R^A 的二价烃基团可为直链、支链或环状,或者它们的组合。用于 R^A 的合适二价烃基团包括亚烷基基团、亚芳基基团和它们的组合(例如,二烷基亚芳基基团)。亚烷基基团的示例有亚乙基、亚丙基、亚丁基。用于 R^A 的亚芳基基团可为诸如亚苯基的亚芳基基团。另选地, R^A 可为二烷基亚芳基基团,诸如:

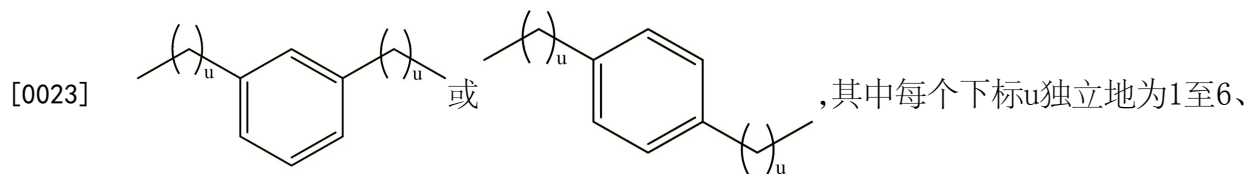


另选地1至2。另选地,每个 R^A 可为亚烷基基团,诸如亚乙基、亚丙基或亚丁基;另选地亚乙

基。

[0021] 每个 R^2 独立地选自由氢和甲基组成的组。另选地,每个 R^2 可为氢。

[0022] 每个 R^D 为独立选择的2至20个碳原子、另选地2至12个碳原子、另选地3至12个碳原子、另选地4至12个碳原子以及另选地4至10个碳原子的二价烃基团。用于 R^D 的二价烃基团可为直链、支链、环状,或者它们的组合。用于 R^D 的合适二价烃基团包括亚烷基基团、亚芳基基团和它们的组合。另选地,每个 R^D 可为亚烷基基团,诸如亚丙基、亚丁基、亚己基、亚辛基、亚癸基或亚十二烷基;另选地,每个 R^D 可为亚丁基、亚己基或亚癸基。另选地, R^D 可为支链亚烷基基团。用于 R^D 的亚芳基基团可为诸如亚苯基的亚芳基基团。另选地, R^D 可为二烷基亚芳基基团,诸如:



另选地1至2。

[0024] 下标a具有使得 $0 \leq a < 150$ 的值。另选地,下标a可具有2至150、另选地14至145、另选地14至143、另选地14至84、另选地14至44以及另选地42至84的值。另选地,下标a可为14至16、另选地42至44以及另选地82至84。

[0025] 下标b具有使得 $2 \leq b \leq 100$ 的值。另选地,下标b可具有2至20、另选地2至10以及另选地3至4的值。

[0026] 上述共聚物可具有根据下文所述的测试方法通过GPC测量的 $>1,000\text{g/mol}$ 至 $250,000\text{g/mol}$ 的数均分子量(Mn)。另选地,共聚物可具有通过GPC测量的 $4,000\text{g/mol}$ 至 $250,000\text{g/mol}$ 、另选地 $4,000\text{g/mol}$ 至 $100,000\text{g/mol}$ 的Mn。

[0027] 另选地,上述共聚物可具有 $2,000\text{g/mol}$ 至 $400,000\text{g/mol}$ 的重均分子量(Mw)。另选地,Mw可为 $10,000\text{g/mol}$ 至 $390,000\text{g/mol}$;另选地 $12,000\text{g/mol}$ 至 $200,000\text{g/mol}$;另选地 $15,000\text{g/mol}$ 至 $185,000\text{g/mol}$;另选地 $19,000\text{g/mol}$ 至 $175,000\text{g/mol}$;另选地 $20,000\text{g/mol}$ 至 $100,000\text{g/mol}$;另选地 $21,000\text{g/mol}$ 至 $80,000\text{g/mol}$;另选地 $22,000\text{g/mol}$ 至 $75,000\text{g/mol}$;另选地 $25,000\text{g/mol}$ 至 $65,000\text{g/mol}$;另选地 $30,000\text{g/mol}$ 至 $60,000\text{g/mol}$;另选地 $35,000\text{g/mol}$ 至 $55,000\text{g/mol}$;以及另选地 $40,000\text{g/mol}$ 至 $50,000\text{g/mol}$ 。共聚物可以通过已知方法制备,并且共聚物可以以乳液递送。共聚物和乳液可以如PCT专利申请公布W02023/278918中所述制备。

[0028] 该乳液可包含:(I)包含水的液体连续相,以及(II)分散在液体连续相中的不连续相,其中不连续相包含上述氨基硅氧烷酯共聚物。添加到乳液中的共聚物的量可以变化并且不受限制。然而,该量通常可在1%至70%、另选地2%至60%的共聚物/乳液的重量比范围内。水(以及附加的起始材料(如果存在))可构成乳液的余量至100%。

[0029] 水

[0030] 水一般不受限制,并且可以净形式(即,不存在任何载体媒介物/溶剂)和/或纯形式(即,不含或基本上不含矿物质和/或其他杂质)使用。例如,水可在制备本文所述的乳液之前被处理或是未经处理的。可用于纯化水的过程的示例包括蒸馏、过滤、去离子以及其中两种或更多种的组合,使得水可被去离子、蒸馏和/或过滤。可替代地,水可以是未经处理的

(例如,可以是自来水,即,由市政供水系统或井水提供,无需进一步纯化而使用)。另选地,水可在用于制备乳液之前被纯化。

[0031] 附加的起始材料

[0032] 上述乳液还可包含选自由以下组成的组的附加的起始材料:表面活性剂、酸化化合物、酸酐、增稠剂、稳定剂、防腐剂以及它们的两种或更多种的组合。

[0033] 上述共聚物可以是自乳化的(即,单独的表面活性剂是任选的)。然而,当使用时,表面活性剂可以是阴离子的、阳离子的、非离子的或两性的,或者它们中的两种或更多种的组合。基于乳液中所有起始材料的组合重量,表面活性剂的量可为2%至25%,另选地2%至20%。

[0034] 表面活性剂

[0035] 包含(A)氨基硅氧烷酯共聚物的乳液还可包含表面活性剂。表面活性剂可以是阴离子、阳离子、非离子、两性或它们的组合。阴离子表面活性剂可选自碱金属磺基琥珀酸盐、脂肪酸的磺化甘油酯、磺化单价醇酯的盐、氨基磺酸的酰胺、脂肪酸腈的磺化产物、磺化芳族烃、萘磺酸与甲醛的缩合产物、八氢萘磺酸钠、月桂基硫酸钠、碱金属烷基硫酸盐、具有至少8个碳原子的烷基醚硫酸盐、烷基芳基醚硫酸盐、具有至少8个碳原子的烷基芳基磺酸盐、烷基苯磺酸、烷基苯磺酸的盐、聚氧乙烯烷基醚的硫酸酯、烷基萘基磺酸的胺盐或钠盐或钾盐以及它们的组合。合适的阴离子表面活性剂可从各种来源商购获得,包括月桂基硫酸钠,其可以商品名CALIMULSE™ SLS购自Pilot。可从陶氏化学公司商购获得的其它阴离子表面活性剂包括烷基二苯醚二磺酸盐,该烷基二苯醚二磺酸盐可以商品名DOWFAX™获得;二辛基磺基琥珀酸盐,其可以商品名TRITON™ GR获得;磷酸酯,该磷酸酯可以商品名TRITON™ H-55、H-65、QS-44、OR XQS-20获得;硫酸盐和磺酸盐,该硫酸盐和磺酸盐可以商品名TRITON™ QS-15和TRITON™ XN-45S获得。

[0036] 阳离子表面活性剂可选自十二烷基胺乙酸盐、十八烷基胺乙酸盐、牛油脂肪酸的胺的乙酸盐、具有脂肪酸的芳族胺的同系物、衍生自脂族二胺的脂肪酰胺、衍生自脂族二胺的脂肪酰胺、衍生自二取代胺的脂肪酰胺、乙二胺的衍生物、季铵化合物、季铵化合物的盐、烷基三甲基氢氧化铵、二烷基二甲基氢氧化铵、椰子油、甲基聚氧乙烯椰油氯化铵、二棕榈酰乙基羟乙基铵甲基硫酸盐、氨基醇的酰胺衍生物、长链脂肪酸的胺盐以及它们的组合。阳离子表面活性剂可从各种来源商购获得,包括来自Akzo Nobel的商品名为ARQUAD™的二烷基甲基季铵化合物(例如,十六烷基三甲基氯化铵);来自Evonik的ADOGEN™阳离子表面活性剂;来自Tomah Products, Inc. (Milton, Wisconsin, USA)的TOMAH™阳离子表面活性剂;以及来自Sea-Land Chemical Company (Westlake, Ohio, USA)的VARIQUAT™阳离子表面活性剂。

[0037] 非离子表面活性剂可选自烷基酚烷氧基化物、乙氧基化和丙氧基化脂肪醇、烷基聚葡萄糖苷和羟烷基聚葡萄糖苷、脱水山梨糖醇衍生物、N-烷基葡萄糖酰胺、环氧烷嵌段共聚物(诸如环氧乙烷、环氧丙烷和/或环氧丁烷的嵌段共聚物)、脂肪醇聚乙二醇醚、聚羟基和聚烷氧基脂肪酸衍生物、氧化胺、有机硅聚醚、各种聚合表面活性剂。非离子表面活性剂可商购获得,例如烷基酚烷氧基化物可以商品名ECOSURF™ EH获得;仲醇乙氧基化物、壬基酚乙氧基化物和环氧乙烷/环氧丙烷共聚物可以商品名TERGITOL™商购获得;并且专用烷氧基化物(诸如胺乙氧基化物和辛基酚乙氧基化物)可以商品名TRITON™都从陶氏化学公司获

得。另选地,非离子表面活性剂可以是例如十三烷醇聚醚-6或十三烷醇聚醚-12,它们可以商品名SYNPERONIC™从Croda或LUTENSOL™从巴斯夫(BASF)获得。另选地,非离子表面活性剂可以是例如脂肪醇聚乙二醇醚,诸如GENAPOL™ UD 050和GENAPOL™ UD110,它们可从德国法兰克福的科莱恩(Clariant (Frankfurt, Germany))商购获得。

[0038] 另选地,非离子表面活性剂可包含或可为有机硅聚醚(SPE)。有机硅聚醚作为乳化剂可具有耙型结构,其中聚氧乙烯或聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚单元接枝到硅氧烷主链上,或者SPE可具有ABA嵌段共聚物结构,其中A表示聚醚部分并且B表示ABA结构的硅氧烷部分。合适的有机硅聚醚包括来自陶氏化学公司的DOWSIL™ OFX-5329流体。另选地,非离子表面活性剂可选自聚氧化烯取代的有机硅、有机硅链烷醇酰胺、有机硅酯和有机硅糖苷。此类基于有机硅的表面活性剂是本领域已知的,并且已经描述于例如授予Gee等人的美国专利4,122,029、授予Rentsch的美国专利5,387,417和授予Schulz等人的美国专利5,811,487。

[0039] 合适的两性表面活性剂包括甜菜碱,诸如烷基(C12-14)甜菜碱、椰油酰氨基丙基甜菜碱、椰油酰氨基丙基二甲基-羟基磺基甜菜碱、十二烷基甜菜碱、十六烷基甜菜碱和十四烷基甜菜碱;磺基甜菜碱,诸如椰油酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱;卵磷脂;氢化卵磷脂;椰油酰两性基二乙酸盐;椰油亚氨基二丙酸盐;以及十二烷基亚氨基二丙酸盐。

[0040] 另选地,水性共聚物乳液中的表面活性剂可以是非离子表面活性剂。另选地,表面活性剂可为有机表面活性剂。另选地,表面活性剂可为有机和非离子的。

[0041] 水性共聚物乳液可形成为含有油包水表面活性剂的油包水乳液(w/o)(其可随后通过添加更多的水而反转)。油包水表面活性剂可以是非离子的并且可选自如上所述的聚氧化烯取代的有机硅、有机硅链烷醇酰胺、有机硅酯和有机硅糖苷。另选地,当乳液是水包油(o/w)乳液时,它可包括本领域已知的用于制备o/w乳液的非离子表面活性剂。用于该实施方案的合适的非离子表面活性剂通过以下例示:聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酚醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯脱水山梨糖醇单油酸酯、聚氧乙烯烷基酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇烷基酯、聚乙二醇、聚丙二醇、二甘醇、乙氧基化的三甲基壬醇和聚氧化烯乙二醇改性的聚硅氧烷表面活性剂,如上所述。

[0042] 酸化合物

[0043] 可任选地将酸化合物添加到水性共聚物乳液中以调节pH。合适的酸包括乙酸、甲酸、丙酸和它们的组合。用于调节pH的合适的酸例如在美国专利6180117中公开。

[0044] 用于制作水性共聚物乳液的方法

[0045] 可使用常规设备以间歇、半连续或连续方法制备乳液。例如,混合起始材料以形成乳液可例如使用以下设备来进行:具有高剪切和高速分散器的间歇式设备,包括Charles Ross & Sons (NY)、Hockmeyer Equipment Corp. (NJ)制造的那些;间歇式混合设备,诸如以商品名Speedmixer™出售的那些;具有高剪切作用的间歇式设备,包括Banbury型(CW Brabender Instruments Inc., NJ)和Henschel型(Henschel mixers America, TX)。连续混合机/配混机的例示性示例包括挤出机,诸如单螺杆、双螺杆和多螺杆挤出机、同向旋转挤出机,诸如由Krupp Werner & Pfleiderer Corp (Ramsey, NJ)和Leistritz (NJ)制造的那些;双螺杆反向旋转挤出机、二段式挤出机、双转子连续混合机、动态或静态混合机或者这些设备的组合。

[0046] 可在用于形成乳液的任何合适条件下组合上述起始材料。例如,为了简化混合过

程并在处理时保持乳液粘度较低,可在该方法结束时(即,一旦达到期望的稀释水平)添加任何酸化化合物。

[0047] 上述氨基硅氧烷酯共聚物的乳液可以足以提供基于本文所述的水性涂料组合物中所有起始材料的组合重量的0.1%至50%、另选地0.1%至10%、另选地0.5%至10%以及另选地1%至5%的(A)氨基硅氧烷酯共聚物的量使用。

[0048] (B) 聚氨酯粘合剂

[0049] 本文所述的水性涂料组合物中的起始材料(B)是聚合物粘合剂(干聚合物)。聚合物粘合剂可以是(B1)聚氨酯或(B2)丙烯酸类聚合物。聚氨酯可以以水性分散体递送。本文用于制备水性涂料组合物水性聚氨酯分散体可以是外部稳定的聚氨酯分散体或内部稳定的聚氨酯分散体。本文的“内部稳定的聚氨酯分散体”是指通过在分散在液体介质中的聚氨酯颗粒内引入离子或非离子亲水性侧基而稳定的聚氨酯分散体。非离子内部稳定的聚氨酯分散体的示例描述于美国专利3905929和3920598中。离子内部稳定的聚氨酯分散体是已知的,并且描述于美国专利6231926中。通常,诸如描述于美国专利3412054中的二羟烷基羧酸用于制作阴离子内部稳定的聚氨酯分散体。用于制作阴离子内部稳定聚氨酯分散体的常用单体为二羟甲基丙酸(DMPA)。

[0050] 聚氨酯可以通过选自以下的单体的聚合来制备:具有2或更多个异氰酸酯官能团并且具有4至40个碳原子的聚异氰酸酯,多元醇(诸如二醇),带有至少一个异氰酸酯基团或至少一个异氰酸酯反应性基团并且另外带有至少一个亲水性基团或潜在亲水性基团的单体,以及任选地一种或多种具有包含醇羟基、伯氨基或仲氨基或异氰酸酯基团的反应性基团的化合物。

[0051] 合适的聚异氰酸酯包括常规的脂族、脂环族、芳脂族和芳族异氰酸酯。聚异氰酸酯可选自二苯基甲烷二异氰酸酯(“MDI”)、聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(“pMDI”)、甲苯二异氰酸酯(“TDI”)、六亚甲基二异氰酸酯(“HDI”)、二环己基甲烷二异氰酸酯(“HMDI”)、异佛尔酮二异氰酸酯(“IPDI”)、环己基二异氰酸酯(“CHDI”)、萘二异氰酸酯(“NDI”)、苯基二异氰酸酯(“PDI”)、四亚甲基二异氰酸酯(“TMDI”)以及它们的组合的组。聚异氰酸酯可具有式OCN-R-NCO,其中R为烷基部分、芳基部分或芳烷基部分。另选地,聚异氰酸酯可包含上述任何数目的碳原子,另选地4至20个碳原子。

[0052] 合适的聚异氰酸酯的具体示例包括:在亚烷基基团中具有4至12个碳的亚烷基二异氰酸酯,诸如1,12-十二烷二异氰酸酯、2-乙基-1,4-四亚甲基二异氰酸酯、2-甲基-1,5-五亚甲基二异氰酸酯、1,4-四亚甲基二异氰酸酯,以及优选地1,6-六亚甲基二异氰酸酯;脂环族二异氰酸酯,诸如1,3-环己烷二异氰酸酯和1,4-环己烷二异氰酸酯以及这些异构体的任何混合物;1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸基甲基环己烷、2,4-六氢甲苯二异氰酸酯和2,6-六氢甲苯二异氰酸酯以及对应的异构体混合物;4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、2,2'-二环己基甲烷二异氰酸酯和2,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯以及对应的异构体混合物;和芳族二异氰酸酯和聚异氰酸酯,诸如2,4-甲苯二异氰酸酯和2,6-甲苯二异氰酸酯以及对应的异构体混合物;4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和对应的异构体混合物;4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和聚亚苯基聚亚甲基聚异氰酸酯的混合物;以及MDI和甲苯二异氰酸酯(TDI)的混合物。另选地,聚异氰酸酯可包含IPDI。另选地,

聚氨酯可由一种或多种二异氰酸酯(诸如IPDI或TMDI)和一种或多种多元醇(诸如聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇或聚酯多元醇,例如具有5,000或更小、或2,000或更小的分子量Mw)制成。这类多元醇可以是线性的并且可以具有两个羟基,每个末端一个羟基。

[0053] 合适的多元醇包括聚酯多元醇,该聚酯多元醇与上述异氰酸酯反应,包括但不限于多元醇与多元羧酸的羟基官能反应产物,该多元醇诸如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、环己烷二甲醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、蔗糖或聚醚多元醇或这些多元醇的混合物,该多元羧酸特别是二羧酸或它们的成酯衍生物,例如琥珀酸、戊二酸和己二酸或它们的二甲酯、癸二酸、邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、对苯二甲酸二甲酯或它们的混合物。也可以使用通过内酯(例如己内酯)与多元醇的聚合或通过羟基羧酸(例如羟基己酸)的聚合获得的聚酯多元醇。在某些实施方案中,多元醇包含聚酯和聚醚多元醇的混合物。

[0054] 本文的“外部稳定的聚氨酯分散体”是指不具有离子或非离子亲水性侧基并且因此需要添加表面活性剂以稳定聚氨酯分散体的聚氨酯分散体。表面活性剂可以是在上述共聚物乳液中描述的那些表面活性剂。外部稳定的聚氨酯分散体的示例描述于美国专利2,968,575、5,539,021、5,688,842和5,959,027中。

[0055] 另选地,聚氨酯分散体可以是内部稳定的聚氨酯分散体。另选地,聚氨酯分散体可包含基于异佛尔酮二异氰酸酯和聚酯多元醇的水性聚氨酯分散体,通过聚氨酯主链中的羧酸酯基团稳定。聚氨酯可具有-44℃的玻璃化转变温度。用于制备水性涂料组合物的合适的聚氨酯分散体是本领域已知的并且是可商购获得的,例如BAYDERM™ 聚氨酯分散体,诸如可购自美国密歇根州米德兰的陶氏化学公司的BAYDERM™ 91UD。另选地,聚氨酯分散体可以如Lenoble等人的美国专利11,518,905中所述。

[0056] 适用的商业聚氨酯分散体产品的其它代表性示例包括:来自Stahl Polymer的PERMUTEX™、来自C.L. Hauthaway & Sons Corp.的HAUTHANE™ L-3121和从陶氏化学公司获得PRIMAL™ BINDER和来自Ableridingk Boley, Inc.的聚氨酯。其它聚氨酯分散体可通过本领域中的常规方法制备。参见例如P. Pieterich, Aqueous Emulsion, Dispersion and Solutions of Polyurethanes; Synthesis and Properties in Progress in Organic Coatings 9 (1981) 281-340中描述的方法。另外参见:US7232859、US2004/0167252和US2011/0112245。这类聚氨酯通常通过使有机聚异氰酸酯与含有异氰酸酯反应性基团的有机化合物,具体地说多元醇反应来制备。反应可以在催化剂如有机锡化合物和/或叔胺的存在下进行。聚氨酯通过常规方式制成水性分散体并且可以是阴离子盐官能、非离子或阴离子聚氨酯分散体。在一个实施方案中,聚氨酯分散体可以是阴离子聚氨酯分散体,其通过使一种或多种多元醇与具有至少一个酸基团和至少两个活性氢官能团的有机化合物和聚异氰酸酯反应来制备。具有至少一个酸基团和至少两个活性氢官能团的合适有机化合物包括例如2,2-二羟甲基乙酸和2,2-二羟甲基丙酸。适合于有机化合物的酸基团的示例包括羧酸、磺酸、磷酸、膦酸等。(C) 表面活性剂

[0057] 水性涂料组合物中的起始材料(C)是表面活性剂。表面活性剂可以与起始材料(A)氨基硅氧烷酯共聚物和(B)聚合物粘合剂一起引入到水性涂料组合物中,两者都可以如上所述以水性乳液或分散体递送,并且/或者表面活性剂可以单独添加,或两者均可。另选地,水性涂料组合物中的表面活性剂可包含有机表面活性剂。另选地,水性涂料组合物中的表

面活性剂可以是非离子表面活性剂。另选地,水性涂料组合物中的表面活性剂可以是有机非离子表面活性剂。所述有机非离子表面活性剂可具有相对高的疏水-疏油平衡(HLB)值。例如,有机非离子表面活性剂如上文在用于起始材料(A)氨基硅氧烷酯共聚物的乳液中所述,并且包括可商购获得的那些表面活性剂,诸如(i)以名称TERGITOL™ TMN-6和TERGITOL™ TMN-10出售的2,6,8-三甲基-4-壬氧基聚乙烯氧基乙醇(6EO)和(10EO);(ii)C₁₁₋₁₅仲烷基聚氧乙烯醚(例如,以名称TERGITOL™ 15-S-7、TERGITOL™ 15-S-9和TERGITOL™ 15-S-15(HLB值15.4)出售的C₁₁₋₁₅仲醇乙氧基化物7EO、9EO和15EO),由美国密歇根州米德兰的陶氏化学公司以商品名ECOSURF™ EH-40和TERGITOL™ 15-S-12、TERGITOL™ 15-S-30和TERGITOL™ 15-S-40出售的其他C₁₁₋₁₅仲醇乙氧基化物;由陶氏化学公司以名称TRITON™ X405出售的辛基苯基聚氧乙烯(40)醚;(iii)由斯泰潘公司以名称MAKON™ 10出售的壬基苯基聚氧乙烯(10)醚;(iv)由美国俄亥俄州辛辛那提市的汉高公司/艾莫瑞集团(Henkel Corp./Emery Group, Cincinnati, Ohio, USA)以名称Trycol 5953出售的乙氧基化醇;(v)由美国新泽西州爱迪生的禾大公司(Croda Inc., Edison, New Jersey, USA)以名称BRIJ™ L23(HLB值为16.9)和BRIJ™ L4(HLB值为9.7)出售的乙氧基化醇,(vi)以商标BRIJ™ 23商业出售的聚氧乙烯23月桂基醚(Laureth-23);和RENEX™ 30,一种聚氧乙烯醚醇;(vii)烷基-氧代醇聚乙二醇醚,诸如GENAPOL™ UD 050(HLB值11.4)和GENAPOL™ UD110(HLB值14.4),(viii)基于C10-格尔伯特醇和环氧乙烷的烷基聚乙二醇醚,诸如LUTENSOL™ XP 79,和(ix)烷基多聚糖苷,诸如由巴斯夫以商品名Glucopon™出售的那些,以及烷基葡萄糖苷,诸如由美国密歇根州米德兰的陶氏化学公司以商品名EcoSense™出售的癸基葡萄糖苷、月桂基葡萄糖苷和椰油基葡萄糖苷。其他可商购获得的非离子表面活性剂包括同样来自陶氏化学公司的TERGITOL™ 15-S-5,其HLB值为10.5;Lutensol XP 50(HLB值为10)、Lutensol XP 79(醇乙氧基化物)、Lutensol XP 100(醇乙氧基化物)和Lutensol XP 140(HLB值为16),各自可购自巴斯夫。基于本文所述的水性涂料组合物中所有起始材料的组合重量,水性涂料组合物中表面活性剂的量可以是例如0.03%至25%,另选地0.03%至4%。

[0058] (D) 水

[0059] 水性涂料组合物中的起始材料(D)是水。可将全部或部分水与起始材料(A)氨基硅氧烷酯共聚物和(B)聚氨酯粘合剂一起引入到水性涂料组合物中,这两者通常如上所述以水性乳液或分散体递送。水没有特别限制,并且可以是如上文在起始材料(A)氨基硅氧烷酯共聚物的乳液中所述的。水性涂料组合物中的水的量没有特别限制。基于本文所述的水性涂料组合物中所有起始材料的组合重量,水的量可为>0%至70%、另选地>0%至65%、另选地40%至70%。

[0060] 一种或多种其它任选的附加的起始材料可以包括在水性涂料组合物中,只要不损害水性涂料组合物的特性和由该组合物制成的涂料的性能。合适的其它任选的起始材料包括(E)杀生物剂,(F) pH调节剂,(G) 颜料、(H) 增稠剂、流变改性剂、消光剂或消光粉(例如二氧化硅)、消泡剂、拒水添加剂、抗粘连添加剂、耐磨添加剂、抗氧化剂、UV吸收剂、光稳定剂、抗静电剂、防腐剂(除上述杀生物剂之外)、增塑剂、阻燃剂、润湿剂(除上述表面活性剂之外)、遮光剂、增量剂、增塑剂以及它们中的两种或更多种的组合。

[0061] (E) 杀生物剂

[0062] 起始材料(E)是杀生物剂。杀生物剂是任选的,并且可以添加到水性涂料组合物中

以确保由水性涂料组合物制备的涂料在储存和运输期间提供针对微生物攻击的保护。杀生物剂由杀真菌剂、除草剂、杀虫剂、抗微生物剂或它们的组合例示。另选地,水性涂料组合物可包含杀真菌剂、抗微生物剂或它们的组合。杀生物剂的量将取决于包括所选杀生物剂的类型和期望的有益效果在内的因素。然而,杀生物剂的量可以在大于0%至5%、另选地1ppm至1500ppm的范围内,各自基于水性涂料组合物中所有起始材料的重量。杀生物剂是本领域已知的并且是可商购获得的。例如,PREVENTOL™ C40-L,该PREVENTOL™ C40-L是基于对氯间甲酚(PCMC)的防腐剂;BIOBAN™ 0 45抗微生物剂;Preventol™ BIT 20 N;Preventol™ BM 5;Preventol™ CMK 40;并且Preventol™ D 7是适用于皮革处理的杀生物剂,可从美国宾夕法尼亚州匹兹堡的朗盛公司(Lanxess of Pittsburgh, Pennsylvania, USA)商购获得。

[0063] (F) pH调节剂

[0064] 起始材料(F)是pH调节剂。pH调节剂是任选的,并且可以添加以改变水性涂料组合物的pH。不希望受理论束缚,认为与不含pH调节剂的组合物相比,pH调节剂可用于减小水性涂料组合物(其为乳液形式)的粒度。pH调节剂可以是如上所述用于水性共聚物乳液以递送(A)氨基硅氧烷酯共聚物的酸。另选地,pH调节剂可以是缓冲剂,诸如碳酸钠、碳酸氢钠及它们的组合。pH调节剂的量取决于各种因素,诸如存在的流变改性剂的类型(如果有的话),然而,基于水性涂料组合物中所有起始材料的组合重量,pH调节剂的量可以为0%至5%,另选地>0%至5%。

[0065] (G) 颜料

[0066] 起始材料(G)是颜料。颜料是任选的,并且可以添加到水性涂料组合物中以赋予由水性涂料组合物制备的涂料所需的颜色。合适的颜料是本领域已知的并且可商购获得。颜料包括炭黑和二氧化钛。基于组合以制备本文所述的水性涂料组合物的所有起始材料的组合重量,颜料的量可以 $\geq 0\%$ 。

[0067] 当选择起始材料以制作上述水性涂料组合物时,在各类型之间可存在重叠,因为本文所述的某些起始材料可具有多于一种功能。例如,某些微粒可用作颜料并用作阻燃剂,例如炭黑。当将附加的起始材料添加到水性涂料组合物中时,附加的起始材料彼此不同并且不同于上述起始材料(A)、(B)、(C)和(D)。合适的任选的附加的起始材料及其量的示例可以在例如美国专利9200404、10100377和11518905中找到。

[0068] 制作水性涂料组合物的方法

[0069] 水性涂料组合物可以通过使用任何便利的设备的任何便利的方式制备。水性涂料组合物可通过包括以下的方法制备:

[0070] 1) 将起始材料混合,该起始材料包含

[0071] a) 水性共聚物乳液,该水性共聚物乳液包含:

[0072] (I) 包含水的液体连续相,以及

[0073] (II) 分散在该液体连续相中的不连续相,其中该不连续相包含(A)氨基硅氧烷酯共聚物,

[0074] 其中该水性共聚物乳液还包含表面活性剂和水;

[0075] b) 包含(B)聚合物粘合剂和水的水性粘合剂乳液。该方法可任选地在步骤1)之前进一步包括一个或多个附加的步骤,例如在步骤1)之前将包含颜料的起始材料分散在水中,从而制备水性颜料分散体,并将水性颜料分散体与步骤1)中的起始材料混合。该方法可

以任选地在步骤1)之后进一步包括一个或多个附加的步骤,例如该方法可以进一步包括在步骤1)之后除去团聚的颗粒和/或该方法可以进一步包括2)添加选自以下组成的组的附加的起始材料:(E)杀生物剂,(F) pH调节剂,(G) 颜料、(H) 增稠剂、流变改性剂、消光剂或消光粉(例如二氧化硅)、消泡剂、拒水添加剂、抗粘连添加剂、耐磨添加剂、抗氧化剂、UV吸收剂、光稳定剂、抗静电剂、防腐剂(除上述杀生物剂之外)、增塑剂、阻燃剂、润湿剂(除上述表面活性剂之外)、遮光剂、增量剂、增塑剂以及它们中的两种或更多种的组合。此外,该方法可任选地进一步包括添加额外的水用于稀释,例如用于在远程地点使用以将水性涂料组合物的总固体降低至所需范围。因此,水性涂料组合物可以以任何稳定的浓缩形式运送。

[0076] 在步骤1) (和任何任选的附加的步骤)中混合起始材料可通过任何方便的方式进行,诸如任选地在剪切下使用上述用于制作(A)氨基硅氧烷酯共聚物的乳液的设备和方法进行混合。另选地,可以进行简单混合以混合步骤1)中的起始材料,例如不需要剪切。上述制备的水性涂料组合物可与交联剂组合,并且然后用于处理包含皮革的基底。

[0077] 交联剂

[0078] 交联剂和水性涂料组合物在使用前不久(例如,在将所得可交联涂料组合物施加到基底上前不久)组合。例如,本文所述的水性涂料组合物可以以包括基础部分和固化剂部分的多部分系统提供。如上所述,该基础部分包含水性涂料组合物,该水性涂料组合物包含起始材料(A)、(B)、(C)和(D),以及任选的一种或多种附加的起始材料。固化剂部分包含交联剂。用于聚氨酯的合适的交联剂是本领域已知的,并且包括三聚氰胺树脂、聚氮丙啶树脂、氨基塑料树脂、酰胺-甲醛和胺-甲醛树脂和聚异氰酸酯(其可以是封端或未封端的聚异氰酸酯)。聚异氰酸酯可以含有基于脂族、脂环族、芳脂族和/或芳族异氰酸酯的游离异氰酸酯基团。交联剂可以是水分散性的。另选地,交联剂可以包含聚异氰酸酯,另选地脂族聚合异氰酸酯。基于基础部分和固化剂部分的组合重量,交联剂可以以0.1%或更多、并且至多20%、例如1%至10%的量使用。合适的交联剂是可商购获得的,并且包括BINDER LS-3486-HS交联剂,该BINDER LS-3486-HS交联剂作为含有反应性脂族多异氰酸酯树脂(50%至52%)的粘度为<50cP(通过布鲁克菲尔德(Brookfield) LVT在60rpm下测量)的溶液供应;和BINDER LS-3492交联剂,该BINDER LS-3492交联剂作为粘度为<50cP(通过布鲁克菲尔德LVT在60rpm下测量)的溶液供应,该溶液含有在3-乙氧基丙酸乙酯(49%至51%)中供应的反应性脂族多异氰酸酯树脂(49%至51%),两者均可从陶氏化学公司商购获得。其它可商购获得的交联剂包括来自PolyAziridine LLC的PZ-28多官能氮丙啶;来自Angus Chemical Company的聚合碳二亚胺,诸如Zoldine XL-29SE;诸如Picassian品牌或Permutex品牌,诸如来自Stahl的Permutex XR 5508;和来自DSM的NeoAdd™ PAX。该系统可以以试剂盒提供,其中该试剂盒还包括用于组合基础部分和固化剂部分以及任选地用于使用所得可交联涂料组合物来处理包含皮革的基底的说明书,如下所述。

[0079] 用于处理皮革的方法

[0080] 如上所述制备的水性涂料组合物可用于处理包含皮革(即天然或合成皮革)的基底。例如,一种用于处理基底的方法包括:

[0081] 预i) 将包含水性涂料组合物的基础部分和包含上述交联剂的固化剂部分组合,从而制备可交联涂料组合物;

[0082] i) 将可交联涂料组合物施加到包含皮革的基底上;以及

[0083] ii) 干燥可交联涂料组合物以除去水,从而在基底上形成涂层。基础部分和固化剂部分可以通过任何方便的方式组合,诸如简单混合,例如当交联剂在水中供应时。可通过任何方便的方法将可交联涂料组合物施加到基底上。例如,可交联涂料组合物可以通过选自以下组成的组的方法施加在基底上:喷涂、刮涂、辊涂、流延、鼓式涂布、浸涂、凹版涂布、棒涂、丝网涂布、幕涂、刷涂及它们的组合。施加在基底上的可交联涂料组合物的量没有具体限制,并且可具有10 μ m至100 μ m的湿涂层厚度,该湿涂层厚度可对应于2 μ m至70 μ m的干涂层厚度。干燥可以通过任何方便的方法进行,诸如空气干燥或加热干燥涂布的基底。加热干燥的条件取决于各种因素,包括所选基底。例如,当基底包含天然皮革时,加热干燥温度可以是 $\leq 120^{\circ}\text{C}$ 。另选地,对于合成皮革基底,热干燥温度可以 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 、另选地 $\leq 150^{\circ}\text{C}$,持续足以除去大部分或全部水的时间。该方法可任选地进一步包括iii)将步骤i)和ii)重复一次或多次,以增加基底上涂层的厚度。在基底上形成的覆膜的厚度没有特别限制。

[0084] 本文所述的水性涂料组合物和用于处理基底的方法可用于在皮革上提供涂层,该皮革包括天然皮革和合成皮革,诸如用于汽车和其它机动车辆应用(例如,作为扶手、仪表板、座椅和其它内部部件上的涂层);衣服诸如外套、裤子、飞行夹克、摩托车用衣服、鞋和手套;行李箱或手提包;配件诸如皮带、钱包和记事簿;家具;或用于自行车或摩托车的鞍座。

[0085] 实施例

[0086] 提供以下实施例以向本领域技术人员说明本发明,并且这些实施例不应解释为限制权利要求中阐述的本发明的范围。这些实施例中使用的起始材料描述于下表1和表2中。

[0087] 在该参考实施例1中,如PCT专利申请公开W02023/278918中所述制备具有下表1中所示量的起始材料的水性共聚物乳液。在塑料牙杯中,加入氨基硅氧烷酯共聚物、表面活性剂和转相水,并通过高剪切混合器以3500rpm混合30秒(牙科混合器),然后将所得的稠相用水稀释,并在过程结束时加入乙酸溶液。

[0088] 表1-用于水性共聚物乳液的起始材料

起始材料	产品名	化学描述、化学式或结构	来源	重量%
氨基硅氧烷酯共聚物		以上所示的式(A1)的有机硅丙烯酸类嵌段共聚物,其中每个 R^1 为甲基,每个 R^E 为式 H_2NR^A 的氨基官能团,其中每个 R^A 为亚丙基,每个 R^2 为氢,每个 R^D 为亚己基,每个下标b为3至3.08,并且下标a为14、42或82,使得硅氧烷链段的DP分别为16、44或84。	陶氏	36.8
[0089] 表面活性剂1	Lutensol™ XP 79	非离子表面活性剂,醇乙氧基化物	巴斯夫	9.2
表面活性剂2	Lutensol™ XP 100	非离子表面活性剂,醇乙氧基化物	巴斯夫	2.8
稀乙酸		水中10%乙酸		2.8
水		H_2O		48.4

[0090] 在该参考例2中,使用下表2中所示量的起始材料制备可商购获得的氨基官能聚二有机硅氧烷的水性乳液。

[0091] 表2-用于比较(氨基硅氧烷)乳液的起始材料

	起始材料	产品名	化学描述、化学式或结构	来源	重量%
[0092]	氨基硅氧烷	DOWSIL™ AP-8041流体	二甲基、甲基氨基乙基氨基异丁基 硅氧烷、甲氧基和羟基 封端的。 CASRN: 831241-93-1, 具有低环状 和0.1%胺含量	陶氏	36.8
	表面活性剂 1	Lutensol™ XP 79	非离子表面活性剂, 醇乙氧基化物	巴斯 夫	9.2
	表面活性剂 2	Lutensol™ XP 100	非离子表面活性剂, 醇乙氧基化物	巴斯 夫	2.8
	稀乙酸		水中10%乙酸		2.8
	水		H ₂ O		48.4

[0093] 在该参考实施例3中,如下制备水性涂料组合物。在低剪切搅拌下的水性乳液和除增稠剂(如果存在)之外的其它起始材料。然后将所得混合物过滤以除去团聚的颗粒。最后,将增稠剂(如果存在)加入到混合物中。这些水性涂料组合物中的起始材料描述于表4中,并且每种起始材料的量对于具有聚氨酯粘合剂的组合物显示于下表5中,并且对于丙烯酸类聚合物粘合剂显示于表7中。

[0094] 在该参考实施例4中,使用水性涂料组合物在基底上制备涂层并如下测试:为了形成本发明的水性涂料组合物,使用实验室搅拌器在低剪切下(IKA实验室混合器,500rpm,5分钟)将以上参考实施例3中所述的水性共聚物乳液和下表4中所述的粘合剂1混合在一起。

[0095] 第二步骤是在低剪切搅拌(IKA实验室混合器,500rpm,5分钟)下将上述乳液与交联剂1共混。使用来自BYK的60μm圆柱形涂膜器将所得可交联涂料组合物施加在一张密封的不透明度卡片(从Leneta Company获得的2A型)上。卡片顶部为黑色,并且底部为白色,整体尺寸为5-1/2×10英寸(140mm×254mm)。然后将涂布的卡片在常规烘箱中在80℃下干燥2分钟。

[0096] 在Ziegler Instruments SSP-04粘滑测试仪上,以F=2.0N的法向力、40mm的位移和v=6.0mm/s的速度,在毡(弹簧)与涂布的样品(托架)之间测量每个涂层的摩擦系数。该测试运行10个循环,并且用Ziegler Instruments软件进行数据分析。毡来源于Ideal felt, Brussels,参考:型号:Needle-Tex - IF-202-S1。

[0097] 表4-根据参考实施例3制备的可交联涂料组合物的起始材料

[0098]

起始材料	产品名	化学描述、化学式或结构	来源
表1的共聚物乳液		根据表1的乳液，其中氨基硅氧烷酯共聚物具有DP为16、44或84的硅氧烷链段。	陶氏
参考有机硅乳液1	AP-8041乳液	根据表2的乳液	陶氏
粘合剂1	BAYDERM™ FINISH 91 UD	BAYDERM 91 UD分散体是基于异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）和聚酯多元醇的水性聚氨酯分散体（Tg= -44℃），通过存在于聚氨酯主链中的羧酸酯基团稳定。该分散体具有30重量%的固体含量，可购自陶氏化学公司。	陶氏
交联剂1	BINDER LS-3492 交联剂	脂肪族聚异氰酸酯树脂	陶氏
参考有机硅乳液2	DOWSIL™ CF- 7256 LF	用于防异响的商业氨基有机硅乳液	陶氏

[0099]

表5-水性涂料组合物

[0100]

起始材料	SI单位	涂料1	涂料2	涂料3	涂料4	涂料5	涂料6
具有硅氧烷DP（聚合度）16的表1乳液的水性共聚物乳液，稀释至28%共聚物	g	0	0	0	1.36	0	0
具有硅氧烷DP 44的水性共聚物乳液，稀释至28%共聚物	g	0	0	0	0	1.36	0
具有硅氧烷DP 84的水性共聚物乳液，稀释至28%共聚物	g	0	0	0	0	0	1.36
粘合剂1	g	40.00	38.64	38.64	38.64	38.64	38.64
交联剂	g	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
参考有机硅乳液1（实验）	g	0	1.36	0	0	0	0
参考有机硅乳液2（商购）	g	0	0	2.5	0	0	0

[0101] 在表5(涂料)中报告的实施例中,首先通过在用于制作表5中的水性涂料组合物之前添加水来稀释水性共聚物乳液以得到28%的活性物质(共聚物)(向100g乳液中添加31.4g水)。

[0102] 表6-水性涂料组合物的测试结果

[0103]

所测试特性	性能标准	涂料1	涂料2	涂料3	涂料4	涂料5	涂料6
静摩擦系数	尽可能低	0.93	2.02	1.55	0.53	0.76	0.26
动摩擦系数	尽可能低	0.85	1.53	1.12	0.38	0.70	0.21

[0104] 表6中的结果显示,在用聚氨酯粘合剂制备的涂料中,当与不含氨基硅氧烷酯共聚物的涂料(即,比较例1,涂料1)相比时,添加氨基硅氧烷酯共聚物(在工作实施例中,涂料4、涂料5和涂料6)提供了对于所有测试条件降低静摩擦系数和动摩擦系数的益处。此外,含有氨基硅氧烷酯共聚物的每种涂料优于含有可商购获得的氨基官能硅氧烷代替氨基硅氧烷酯共聚物的涂料(分别如比较例2和比较例3,涂料2和涂料3所示)。

[0105] 工业适用性

[0106] 在包含聚氨酯水基粘合剂的水性涂料组合物中以低负载量使用氨基硅氧烷酯共聚物作为添加剂在用其制备的涂料中提供有益特性,诸如低CoF。不希望受理论束缚,认为使用氨基硅氧烷酯共聚物可进一步为涂层提供以下益处中的一种或多种益处:与水的高接触角、低粘滑性能和低浸出。为了改善与聚氨酯粘合剂的相容性,可以使用非离子表面活性剂将氨基硅氧烷酯共聚物作为乳液递送。此外,氨基硅氧烷酯共聚物可以提供优于其它有机硅皮革处理组合物活性成分的一种或多种益处。例如,氨基硅氧烷酯共聚物具有低环状聚有机硅氧烷含量(<0.05%的八甲基环四硅氧烷)、老化后具有稳定性(如由老化后的低环状物含量所证明)、很少交联或没有交联以及有生物降解性的潜力。

[0107] 不希望受理论束缚,认为与由不包含氨基硅氧烷酯共聚物或含有可商购获得的氨基官能硅氧烷的比较组合物制备的涂层相比,使用其中下标a为至少14、另选地至少42、另选地42至150以及另选地42至84的共聚物可为如本文所述制备的涂层提供改善的静摩擦系数和/或动摩擦系数。

[0108] 术语的定义和使用

[0109] 除非本说明书的上下文另外指明,否则本文中的全部量、比率和百分比均按重量计。除非本说明书的上下文另外指明,否则冠词“一个”、“一种”和“所述”各指一个(一种)或多个(多种)。除非本说明书的上下文另外指明,否则单数形式也包括复数形式。发明内容和说明书摘要据此以引用方式并入。组合物中所有起始材料的量总计为100%。过渡短语“包含”、“基本上由……组成”和“由……组成”按照《专利审查程序手册第九版(Patent Examining Procedure Ninth Edition)》,于2018年1月最后修订的修订版08.2017,第§ 2111.03 I.、II.和III章中所述地使用。本发明的任何特征或方面可与本文所述的任何其他特征或方面组合使用。本文所用的缩写具有表7中的定义。

[0110] 表7-缩写

[0111]

缩写	定义
°C	摄氏度
CoF	摩擦系数
g	克
GPC	凝胶渗透色谱法
h	小时
kPa	千帕
min	分钟
Mn	通过GPC测量的数均分子量
Mw	通过GPC测量的重均分子量
PDI	多分散指数（以Mw/Mn计算）
ppm	百万分之一重量份
psi	磅/平方英寸
RPM或rpm	每分钟转数
RT	室温25°C±5°C
μm	微米