

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99813226.8

[51] Int. Cl.

C08L 101/14 (2006.01)

C09D 133/02 (2006.01)

D06M 15/263 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 100349986C

[22] 申请日 1999.11.3 [21] 申请号 99813226.8

[30] 优先权

[32] 1998.11.13 [33] US [31] 09/190,866

[86] 国际申请 PCT/US1999/025660 1999.11.3

[87] 国际公布 WO2000/029486 英 2000.5.25

[85] 进入国家阶段日期 2001.5.11

[73] 专利权人 欧文斯科尔宁格公司

地址 美国俄亥俄

[72] 发明人 M·C·弗劳特 J·R·普莱斯特

D·V·斯托特勒 T·P·海格

[56] 参考文献

CN1176650A 1998.3.18

US5236982A 1993.8.17

US4214531A 1980.7.29

审查员 陈 丽

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 李 勇

权利要求书 1 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

用于纤维增强制品的超吸收防水涂料

[57] 摘要

一种在纤维增强制品如棒条或电缆上形成防水涂料的涂料组合物。此组合物包括超吸收水溶性聚合物、粘度调节剂和任选的润滑剂的水溶液。使用此组合物而形成的涂料通过吸收与含超吸收组分相接触的水而有效保护处理过的表面免受水渗透破坏。

1. 一种用于涂布增强制品的涂料组合物，它包含水溶液中的超吸收水溶性聚丙烯酸盐聚合物前体、粘度调节剂、润滑剂以及水溶液中的成膜基料，其中所述超吸收聚丙烯酸盐聚合物前体在 149℃ (300°F) 以下交联固化时形成超吸收聚丙烯酸盐聚合物，当被润湿时，该超吸收聚丙烯酸盐聚合物吸水，而当被干燥时，则脱附水，其中所述粘度调节剂选自聚丙烯酰胺的水溶液或选自烷基纤维素、丙烯酰胺聚合物或它们的混合物，而其中所述成膜基料选自聚酯、聚氨酯、环氧化物或它们的混合物或选自丙烯酸胶乳、苯乙烯-丁二烯胶乳或它们的混合物。

2. 权利要求 1 的涂料组合物，其中成膜基料为聚氨酯。

3. 权利要求 1 的涂料组合物，它进一步包含至少一种湿润剂。

4. 权利要求 1 的涂料组合物，其中当浸渍在含水环境中时，所述超吸收聚丙烯酸盐聚合物吸收的水多达其初始干重的 400 倍。

5. 权利要求 1 的涂料组合物，其中超吸收聚丙烯酸盐聚合物前体选自所说超吸收聚丙烯酸盐聚合物的阴离子形式碱性盐或碱金属盐。

6. 一种在制品表面形成超吸收防水涂层的方法，它包括：

a) 制备如权利要求 1 的涂料组合物；

b) 将所述涂料组合物施用于制品表面以在制品表面形成吸水、防水涂层；其中所说的制品包括增强纤维；和

c) 干燥和固化所述涂料以在制品表面形成吸水、防水涂层。

7. 权利要求 6 的方法，其中在制品表面施用所述涂料组合物的步骤包括将所述涂料组合物与制品表面接触以在制品的整个表面上形成涂料层。

用于纤维增强制品的超吸收防水涂料

发明的技术领域和工业应用

本发明涉及能迅速吸收水分的高强度超吸收涂料，此涂料适用于涂布增强纤维或涂布含增强纤维的制品如增强棒条和电缆。更具体地说，此涂料由含超吸收聚合物前体和成膜聚合物的组合物形成，该聚合物前体固化时形成高水溶胀能力的聚合物。作为使涂料适用于拉伸制品而进行的调整，涂料组合物也可包括粘度调节剂。

本发明也涉及以超吸收涂料组合物涂布的制品如玻璃棒条和使用这些涂料的方法。本发明的新型涂料在淡水和盐水环境中表现出高吸水性并在用于底物上时表现出优异的铺展和涂布能力。

发明背景

由水分侵入用于室外环境中制品的暴露表面底下导致的损坏是广为人知的问题。这种损坏包括用于这些制品中增强纤维的表面与水反应导致的氧化性损坏和水诱导腐蚀。在海水环境中，与水浸透有关的问题受环境盐度的影响很大。在这样的水溶液环境下盐的存在加速了氧化分解。

受上述损坏影响的制品包括由玻璃、碳、聚合物及其混合物制备的增强纤维或含这些增强纤维的物品。用于此处的术语“制品”具体确定为，包括本领域所知的增强纤维材料和使用一种或共同使用多种这些纤维制备的或分散在任何类型基质中的产品。此术语也包括使用增强纤维产品如结构材料制造的制品或在设备中制造的制品。这些制品的例子包括如增强棒条和电缆，如光纤或通讯电缆。这些通讯电缆常常埋在地下或浸在水中长期使用。因此，保护电缆免遭水损害对于保持电缆的完整结构和成功履行其功能十分重要。例如，通讯电缆可包括含玻璃棒条作为加固和增强元的芯，棒条保证电缆的刚性。当水

渗入与电缆芯相接触时，会导致电缆基础结构腐蚀或发生化学损坏。

为了解决与水浸损坏相关的问题，已想出几种对策试图给电缆和其它增强制品提供防水性并保护它们敏感的内表面以免接触存在于周围环境的水或水蒸汽。制造防水制品的技术包括将制品包覆在保护性外壳材料内；或密封要保护的表面。密封技术可包括从化学上控制制品的表面层以抑制其吸收水或使用防水涂料。

传统上采用保护性外壳材料包覆表面的技术，它包括例如，使用具有隔水能力的不透水聚合物制成的卷或带，或以隔水聚合物的乳液或溶液处理包覆材料。包覆方法不要求对制品表面施用化合物或进行处理，相反这种保护仅仅来源于外壳材料的包覆。

用于防水的涂料传统上由不溶于水且不透水的物质组成，由此对水侵入形成物理隔离。这样的隔离涂料包括诸如润滑脂或凝胶之类的材料。就电缆而言，例如，在压力下通过挤出加入这些涂料。不过，存在某些与这类涂料相关的缺点。由于润滑脂或凝胶的滑溜，它们难于控制，并且它们给涂布制品带来不愉快的感觉。在制造方法中，这是一个需要考虑的重要因素，特别是因为在拼接操作过程中它影响电缆加工的难易程度。润滑脂或凝胶的粘度在低温或高温时也发生变化。这些粘度变化会影响冷冻/融化性能，进而影响涂料的稳定性。这些方面的不良表现因此影响电缆的稳定运行。

近来，已设计出无润滑脂干燥防水涂料，它们本身有一定程度的吸水能力。这种吸水能力使涂料可吸收与制品接触的水分，同时防止水与敏感表面直接接触。这些干燥隔水涂料中的吸收组分为干燥的粒状超吸收聚合物，该聚合物与水接触时溶胀并吸水。超吸收聚合物常常以溶胀速率、溶胀量和胶凝强度表征。这些干燥超吸收聚合物的传统用途主要包括个人卫生用品、食品包装制品和清除泄漏化学品的组合物，但是最近的实验方法已包括使用这些干燥聚合物形成用于其它制品如增强电缆的涂料。例如，Hager发明的美国专利 5,689,601（在此通过引用并入本文）通过使用嵌入外壳聚合物的一个或多个薄层中的粉状或粒状水溶性干燥阻隔成分，公开了一种用于增强纤维制品的

干燥隔水涂料。这种嵌入限制了可由粒状聚合物得到的吸水度，由此限制了此涂料的溶胀量。

传统用于干燥隔水电缆涂料中的超吸收聚合物为干燥的粒状聚合物，它们被引入各种底物如纱线、粘合剂和条带中。这些底物典型地也包含作为增强物的玻璃纤维。但是，如上所述，以干燥粒状阻隔剂形成的涂料作为最优化胶凝强度的必然结果，受到有限的水溶胀能力和溶胀速率的限制。在表面涂料的范围内，胶凝强度定义为防止水芯吸到电缆轴的能力，特别是在电缆用于高水压的水溶液环境中时。溶胀能力直接与超吸收聚合物的交联度有关。当交联度增加时，胶凝强度增加，但是聚合物的溶胀速率和溶胀量相应降低。溶胀速率确定了在固定时间内涂料的吸水量。溶胀量表示为干基计的涂料吸收水或流体的最大量。因而，以溶胀速率和溶胀量形式表示，由干燥水溶性颗粒状聚合物制成的涂料的吸水能力有所局限。

通常将用于增强纤维、绞线和由这些纤维材料制成的制品如电缆中的涂料施用于纤维材料的表面上，如果需要进一步处理，在此之前对其进行固化。一般说来，施用涂料的方法随是否使用流体涂料或是否使用固体粒状涂料而变化。

在粉状涂料的情况下，使用粒状隔水剂的涂布方法包括几个直接与使用粒状聚合物相关的费时、费力和费设备的步骤。这些步骤包括在粉状涂料站使用如流化床之类的设备，需要以粘结树脂进行一次或多次处理和一次或多次使用粉状树脂。

使用流体涂料的方法可包括溢流或蘸涂纤维或电缆，例如在树脂浴中浸渍，然后除去过量的树脂，在处理过的表面上形成均匀的一层。在绞线、粗纱或电缆的情况下，产品以连续长丝的形式存在，因此它可通过挤带模头除去过量的树脂。可选择地，可将涂料喷涂在制品的表面上。为了形成厚度足以提供良好覆盖和保护以免遭水渗入的涂层，涂料组合物必须足够厚以使它一次通过涂布设备即能充分涂布制品。不过除了厚度外，组合物也必须有足够的流动性以便在制品表面迅速形成均匀涂层，并防止用于制备以聚合物涂布的纤维制品的涂布设备、

染色孔或其它机械阻塞。传统上,在本领域中,为了调整流体涂料组合物的粘度,一直使用干燥的粒状组分如絮状聚合物或淀粉。这样的组合物遇到的困难是加入固体组分后所得到的组合物是不均匀的。相反地,组合物包含不同层次的粒状材料,这使加工困难,也损害了组合物的铺展性。

本领域需要隔水涂料组合物,该组合物拥有优异的胶凝强度和芯吸能力,也具有高吸水性能以及同时具有快速溶胀速率。同时,本领域进一步需要不含粉状聚合物的涂料组合物,其结果是无需昂贵且费力的使用过程。同时希望这样的涂料组合物呈现良好的铺展和表面特性。

发明概述

现在令人惊奇地发现,可通过将超吸收聚合物前体加入用于涂布玻璃纤维增强制品如电缆和棒条的水溶液中形成具有优异水溶胀量和快速溶胀速率的高吸收隔水涂料。聚合物前体在固化时形成超吸收聚合物。含超吸收聚合物的新型涂料暴露在水溶液环境中时可充分瞬时吸水。

取决于所打算的用途,可通过加入粘度调节剂来改进吸收涂料。例如,将含粘度调节剂的涂料组合物用于含玻璃、碳、聚合物或其混合物的棒条上,赋予此配方优异的铺展能力。粘度调节剂不是不溶性粉状组分,而是可容易地并入涂料组合物中的聚合物溶液或分散体。因此,不象本领域中原先已知的隔水涂料,本发明的涂料组合物为基本无粒状组分的真正溶液。

一方面,本发明也涉及在增强材料的纤维或绞线上形成涂层的方法。可进一步将此涂布方法用于由复合材料制造方法如拉伸或注模形成的包含增强纤维材料如棒条或电缆的产品上。一般而言,本方法包括将涂料组合物应用于纤维、绞线或制品步骤、将其通过挤带模头除去过量涂料步骤和干燥或固化步骤。

本发明进一步涉及含由玻璃、聚合物、碳或天然纤维制成的增强

纤维制品，增强纤维使用本发明的吸收水涂料制成。这样的制品包括连续方式的或作为短纤维、绞线或小片的增强纤维、绞线、棒条和粗纱等；由玻璃、聚合物或天然纤维组成的纤维；和拉伸制品如棒条或电缆。拉伸制品可由玻璃、碳、一种或多种聚合物及其混合物组成。也可将涂料用于在光缆中用作防腐的波纹金属管和带。

本发明优选实施方案的详细描述

本发明的组合物适合于在纤维增强物和使用这些增强物的纤维产品或制品的表面形成超吸收涂层。可将能在其上施用组合物的产品分成多类纤维增强物如连续绞线或含纤维增强物和一种或多种其它组分的复合物制品。包括在超吸收涂料配方中的组分取决于在其上施用组合物的产品类型。

作为一个实施方案，上述第一类纤维增强物产品的例子包括由形成纤维材料如玻璃、碳、聚合物及其混合物制成的绞线或粗纱。这些产品的涂料配方将优选包括少量润滑剂。

在另一实施方案中，第二类复合物制品包括含增强纤维材料至少作为其中一种组分的制品。例子包括在拉伸过程中形成的制品。例如，可将本发明的涂料成功地用于至少部分由增强玻璃纤维、聚合物复合物组成的拉伸棒条或电缆。可用于形成这些拉伸制品的聚合物包括热固性树脂如环氧化物、聚酯和乙烯基酯。拉伸制品的聚合物组分也可以是经过热处理的热塑性树脂，但是优选热固性树脂。例如，可在拉伸过程中将热固性环氧树脂如乙烯基酯与玻璃绞线结合形成能在通讯电缆中用作加强元的棒条。

本发明涂料的防水性能可通过将无毒、对环境安全的超吸收聚合物前体溶液与用于涂布底物制品的粘结树脂结合获得。由此前体形成的超吸收聚合物拥有极高的吸收能力，同时由于交联增加在固化涂料中保持着高胶凝强度。如前所述，此聚合物独特地通过吸收大量水而具有防水性。当水与需要保护的涂布表面接触时，涂料吸水并在体积上溶胀。通过吸收水分，涂料有效地阻止水分，由此防止水分与被保

护制品的内表面接触。其结果是，敏感的内表面保持干燥，受到保护免遭水浸渍损害。本发明的涂料通过吸收水分防止水分深入涂层底下而独特地得到防水保护。这一防水功能显然不同于本领域更广为人知的隔离涂料所完成的保护类型，隔离涂料通过形成不渗透的阻挡层来保护底物。

用于本发明涂料的无毒、对环境安全的超吸收聚合物前体可选自能形成可用于涂料混合物的水溶液的任何聚合物，这种聚合物一经固化即具有能迅速吸收大量水分的溶胀量和溶胀速率，随后在干燥涂料时可解吸而不对聚合物本身产生损失。当此涂料施用于增强纤维或绞线并固化时，适用于本发明涂料的聚合物前体能表明溶胀量可高达其干重的约 400 倍。

例如，用于本发明的超吸收聚合物前体可选自如前所述的拥有吸收和解吸大量水分能力的水溶性聚丙烯酸盐。超吸收聚合物前体优选作为相应碱性盐或碱金属盐以阴离子形式使用。聚合物盐以外观澄清或稍微混浊的水溶液形式存在，希望的固体含量在 30-35wt% 的范围内。在约 20℃ 时，此溶液的比重为约 1.1 克/毫升，粘度为约 1000mPas。此溶液典型地是略带阴离子性的，pH 在约 6 至约 8 之间。可接受的超吸收聚合物前体的例子为水溶性聚丙烯酸阴离子水溶液。

如果将涂料施用于拉伸制品，也可将粘度调节剂加入涂料组合物中。粘度调节剂的作用是形成均匀的铺展，这将使拉伸制品在通过挤带模头后能够得到足够的涂布。粘度调节剂也提供良好的流动性和防止涂料设备和模孔堵塞。可将能形成真溶液的粘度调节剂如烷基纤维素或丙烯酰胺聚合物用于本发明的涂料中。优选用于本发明涂料中的粘度调节剂为聚丙烯酰胺水溶液。由于能与超吸收聚合物前体溶液和成膜基料组分配伍，聚丙烯酰胺溶液特别合适。

用于本发明涂料组合物中的基料组分可包括在增强纤维产品所用的涂料组合物中习惯用作粘合剂的任何聚合材料。粘合剂优选包括成膜聚合物或聚合物胶乳，它为热固性树脂或具有一些热塑性质的热固性树脂以增强涂料的柔韧性。成膜聚合物也必须与吸水聚合物以及粘

度调节剂配伍，这促进了涂料组合物中组分之间的结合，也便于涂料使用时涂料与表面的粘合。在固化后，成膜剂进一步提供优选无表面粘性或涂料剥落的坚韧膜。包含在基料中的成膜聚合物例如可以是聚酯、聚氨酯、环氧化物、胶乳或其混合物。胶乳可选自丙烯酸胶乳、苯乙烯-丁二烯胶乳或其混合物。优选地，基料为成膜聚氨酯，它在干燥后可促进吸水聚合物与处理过的表面的粘合。所希望的成膜基料的例子是 Witcobond W320，它是由 Witco 化工公司生产的聚氨酯成膜剂。

任选地，涂料组合物也可包括选自润滑剂和湿润剂的一种或多种添加剂。加入润滑剂以增强在后处理中聚合物浸渍绞线的加工能力。当涂料施用于纤维增强物如玻璃绞线时，优选加入润滑剂以改进涂料对绞线的粘合。

加入湿润剂以利于分散剂与纤维表面的接触。可使用任何与上浆组合物中的其它组分配伍的传统润湿剂。

当本发明的涂料施用于增强纤维绞线并固化时，它们表现出的溶胀量高达水溶胀能力聚合物初始干重的约 400 倍。这类涂料的溶胀量优选在水溶胀能力聚合物初始干重的约 200 至约 400 倍之间。在制品如棒条或电缆的表面上施用并固化涂料时，溶胀量高达水溶胀能力聚合物初始干重的约 120 倍。在这里，溶胀量优选在水溶胀能力聚合物初始干重的约 50 至约 100 倍之间。

溶胀速率也必须高。本发明涂料表现出极高的溶胀速率，以聚合物和纤维底物的总重量为基础，在第一分钟内为约 300wt% 至约 2000wt%。吸水率随涂料使用环境的水溶液盐度而变化。在淡水中的溶胀速率比盐水溶液如海水环境中的更高。但是，无论本涂料是用于淡水还是盐水环境中，其性能以测试的溶胀速率表示，明显地比原来本领域所知的隔水涂料具有的性能更高。

在制备本发明涂料组合物的方法中，将组分以液体形成结合起来制备涂料溶液。首先将超吸收聚合物前体溶液进行搅拌以确保均匀，再加入混合槽中。然后将去离子水加入槽中，如有需要，再加入润滑

剂。接着，将以水乳浊液形式存在的聚氨酯泵入槽中。首先将粘度调节剂预混合成 1% 的溶液，再将足量的这种水溶液加入混合槽中。最后，勿需加热对混合物进行搅拌，所得的组合物备用。

使用适合于施用液体涂料的方法，将组合物与要涂布的制品表面接触。例如，可以将增强纤维绞线通过树脂浴的方法来施用涂料组合物。换言之，通过喷涂、溢流或任何其它使液体涂料接触要涂布的制品整个表面的方法将涂料施用于要涂布的制品。可使用进一步的处理方法以确保涂层的均匀且充分分布。例如，将以涂料组合物涂布的纤维绞线或棒条通过挤带模头。

然后，将涂布制品进行干燥和固化。将以超吸收聚合物前体涂布的制品加热至 212°F，保持足够时间以使大量水分挥发。在将以聚合物前体涂布的制品加热至约 280°F 以通过交联固化聚合物。通常被加热，至约 300°F 以上会失去所希望的超吸收性质。干燥/固化步骤可在线炉内进行。在 25 英尺长的炉内，温度设置在约 600°F，聚合物以 380 - 490 英尺/分钟、优选以 440 - 464 英尺/分钟的速度进行固化。

可将在此所述的含防水涂料的玻璃纤维增强制品用于暴露在水或水蒸汽环境中的用途上，在此情况下，希望形成耐用、有弹性和坚韧并具有防水性的涂层。下面的实施例具有代表性，但是决没有限制本发明的范围。

实施例

通过将成膜基料聚合物、吸水聚合物前体溶液和聚丙烯酰胺溶液组合制备实施例的涂料配方。再用溢流方法将涂料组合物施用于拉伸玻璃 - 乙烯基酯棒条。施用涂料组合物后，将棒条通过希望孔径的挤带模头以控制沉积在棒条表面的涂料组合物量。接着，将棒条加热以使水分挥发，然后进一步加热至约 270°F 以固化和活化超吸收聚合物前体。

实施例 1

在本实施例中，处理拉伸玻璃/聚合物棒条的涂料组合物按下列比例混合各组分来进行配制：

33.3wt%的超吸收聚丙烯酸盐前体水溶液，可按 Stockhausen 63815 的名称从 Stockhausen 公司购买到；

25.0wt%的氨酯成膜聚合物，Witcobond W290H，可从 Witco 化工公司购买到；和

41.7wt%的 1%丙烯酰胺水溶液，Drewfloc 270，可从 Ashland 化工公司购买到。

实施例 2

在用于拉伸棒条的此涂料组合物中，将各组分组合如下：

28.6wt%的 Stockhausen 63815 超吸收聚丙烯酸盐前体溶液；

35.7wt%的氨酯成膜聚合物，Witcobond W320，可从 Witco 化工公司购买到；和

35.7wt%的 1% Drewfloc 270 水溶液。

实施例 3 - 防水测试

按照下列配方开发了示范的涂料组合物：

40.0wt%的 Stockhausen 63815 超吸收聚丙烯酸盐前体溶液；

7.5wt% 的 Witcobond W320 氨酯成膜聚合物；

2.0wt%的 Emerlube 7440，由 Henkel 公司生产的一种磺化矿物油；

2.0wt%的 1% Drewfloc 270 水溶液；和

48.5wt%的去离子水。

将此组合物施用于玻璃增强绞线，该绞线设计用于光纤中。再将此增强物浸渍在去离子水或 1% 盐溶液中。通过测定 0-20 分钟的时间间隔内容胀百分数或重量增加来确定在淡水和海水环境中两者的溶胀速率。作为比较，也将以使用粒状聚合物粉末的干燥隔水涂料涂布的绞线浸渍在淡水和盐水环境中相同的时间。

根据本发明涂布和浸渍在去离子水或淡水中的绞线表明在暴露的

第一分钟内，其溶胀速率比以干燥粒状聚合物涂布的棒条的溶胀速率快达 7 倍。溶胀量或总溶胀量比干燥涂料的高达 270 %。在盐水环境中，本发明涂料表明在暴露的第一分钟内，其溶胀速率比以干燥粒状涂料的溶胀速率快 6 倍以上。此涂料也表明其溶胀量比干燥涂料多达 50 %。

这些结果清楚地表明，当将本发明的涂料溶液施用于长时间暴露在淡水或盐水环境中的制品时，它们具有优异的吸水性，对应地，具有优异的防水性。

实施例 4 - 5

当施用于增强纤维材料如绞线或粗纱时，进一步对本发明涂料进行研究以确定其效能。玻璃增强纤维的绞线以本发明的涂料进行涂布，并测量以涂料和纤维的总重量为基础计算的溶胀百分数。作为比较，也测试以干燥粒状涂料涂布的绞线以确定此涂料的溶胀速率。在实施例 4 中，将增强物浸渍在去离子水中。对于实施例 5，将增强物置于在 1 % 的氯化钠溶液中。所得的结果包括在下面的表 1 和表 2 中：

表 1
实施例 4 - 在去离子水中的吸水量

时间 (分)	溶胀速率 ^a (% 溶胀/时间)	
	实施例 4	对比样品
0	0	0
0.033	612	86
0.0833	677	119
0.1666	730	168
0.25	nr ¹	210
0.333333	745	nr
0.5	751	264
0.666666	754	nr
0.83333	758	nr
1	762	336
1.5	770	nr
2	778	nr
5	810	480
10	865	575
20	975	650

¹nr = 未记录

^a 溶胀速率按单位时间涂布绞线重量变化的百分数进行测量。

表 2

实施例 5 - 在 1%氯化钠溶液中的吸水量

时间(分钟)	溶胀速率 ^a (% 溶胀/时间)	
	实施例 5	对比样品
0	0	0
0.030	225	38
0.0833	237	47
0.25	265	81
0.5	276	88
1	295	99
2	312	118
5	325	140
10	350	142
20	415	158

据认为申请人的专利包括许多其它在此未具体描述的实施方案，由此本发明不应认为受上述实施例或优选实施方案的限制。